

ISSN 1883-2911

# 紀 要

第7号

2015年



東京聖栄大学

原著論文

ラットの血清中脂質濃度に及ぼす黒種エゴマ種子ならびに白種エゴマ種子の影響について  
The Effects of Perilla frutescens Seeds of Black and White Kinds on Lipid Contents in  
Serum of Rats.

前田 宜昭、矢島 克彦、海老澤 隆史、鈴木 等、大塚 静子  
Yoshiaki MAEDA, Katsuhiko YAJIMA, Ryushi EBISAWA,  
Hitoshi SUZUKI, Shizuko OHTSUKA . . . 1

原著論文

ガックフルーツの抗酸化活性と抗コレステロール作用について  
Antioxidant Activity and Anticholesterol Action of Gac Fruit

片山 佳子、横塚 有希  
Yoshiko KATAYAMA and Yuki YOKOZUKA . . . 7

原著論文

夕食時における高炭水化物食ならびに低炭水化物食が睡眠の深さに与える影響  
一周波数解析を用いた検討—  
Effects of High carbohydrate or Low carbohydrate diet in Dinner on Sleep depth  
—Examination in Spectral Analysis—

矢島 克彦、緒形 ひとみ、徳山 薫平  
Katsuhiko YAJIMA, Hitomi OGATA, Kumpei TOKUYAMA . . . 13

原著論文

光触媒による農薬の分解特性  
Degradation Characteristic of Pesticides by Photocatalysis

大内 和美、伏脇 裕一  
Kazumi OHUCHI and Yuichi FUSHIWAKI . . . 21

再録 報文

Journal of Food Engineering, 137, 101-109, 2014  
Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in surimis under cooking conditions  
H.Hashiba, H.Gocho, and J.Komiyama . . . 31

再録 報文

Journal of Nutritional Science and Vitaminology, 60, 114-121 (2014)  
Effects of Nutrient Composition of Dinner on Sleep Architecture and Energy Metabolism  
during Sleep  
Katsuhiko YAJIMA, Hitomi OGATA, Kumpei TOKUYAMA . . . 32

再録 報告書

平成23年度～25年度 科学研究費助成事業 研究成果報告書 (2014)  
おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究  
橋場 浩子、牛腸 ヒロミ . . . 33

学会口頭発表

日本食品科学工学会 第60回記念大会  
ラッカセイ種皮プロアントシアニジンの抗酸化活性  
海老澤 隆史、小澤 恵実、田村 倫子、村 清司、荒井 綜一 . . . 34

学会口頭発表

日本食生活学会 第48回大会 (平成26年5月24日)  
味噌の性状と抗酸化活性について  
片山 佳子、松澤 遼 . . . 34

学会口頭発表

高分子と水に関する討論会 第51回大会 一般講演 2013年12月9日 (東京工業大学)  
食材中のNaClの拡散—総括的な討論

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ、小見山 二郎・・・ 35

学会口頭発表

日本食品科学工学会 第61回大会 一般講演 2014年8月29日 (中村学園大学)  
ジャガイモ中のNaClの二元拡散とペクチン

橋場 浩子、牛腸 ヒロミ、小見山 二郎・・・ 35

学会口頭発表

(第57回日本糖尿病学会年次学術集会：2013年5月23日)

わが国における糖尿病診療と教育活動の実態 (第5報) —2012年度全国アンケート調査より—

鈴木 和枝、藤田 弘美、橋場 直彦、本吉 光隆、池田 義雄・・・ 36

学会口頭発表

日本食生活学会 第49回大会  
塩麴調製時における遊離アミノ酸の変化

大内 和美、哥 亜紀、山本 直子・・・ 37

学会ポスター発表

日本調理科学会 平成26年度大会 (平成26年8月29日)  
米粉を用いた麺の開発

片山 佳子、橋本 優香・・・ 38

学会ポスター発表

日本調理科学会 平成26年度大会 (平成26年8月30日、県立広島大学)  
塩麴に漬けた鶏肉の官能評価

哥 亜紀、山本 直子、大内 和美・・・ 38

学会ポスター発表

日本調理科学会平成26年度大会  
ダリア塊根の安全性と調理特性

荒木 裕子、高梨 裕子、丸井 正樹・・・ 39

ラットの血清中脂質濃度に及ぼす黒種エゴマ種子ならびに  
白種エゴマ種子の影響について

前田宜昭\* 矢島克彦\*\* 海老澤隆史\* 鈴木 等\* 大塚静子\*\*

The Effects of *Perilla frutescens* Seeds of Black and White Kinds  
on Lipid Contents in Serum of Rats.

Yoshiaki MAEDA\* Katsuhiko YAJIMA\*\* Ryushi EBISAWA\*  
Hitoshi SUZUKI\* Shizuko OHTSUKA\*\*

The purpose of this animal study was to investigate the difference of *perilla frutescens* (*perilla*) seeds of black and white kinds on serum contents of lipid in young male Wistar rats. Experimental diet based AIN-93G diet, were 3 kinds of control diet, 5% *perilla* seed of black kind diet and 5% *perilla* seed of white kind diet. During the four weeks of the experiment, meal feeding pattern was *ad libitum*. All the Biochemical examinations were measured by the colorimetric determination method using the spectrophotometer. The content of triglyceride (TG) in serum of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly low compared with control diet. On the contrary, the content of non-esterified fatty acid (NEFA) in serum of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly high compared with control diet. However, there was no significant difference in serum contents of TG and NEFA of 5% *perilla* seed of white kind diet. There was no significant difference in serum contents of total cholesterol (TC) among three diets. The HDL cholesterol (HDL-C) in serum content of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly high compared with control diet. There was no significant difference in serum content of HDL-C of 5% *perilla* seed of white kind diet. Therefore, the content of LDL cholesterol (LDL-C) in serum of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly low compared with control diet. There was no significant difference in serum content of LDL-C of 5% *perilla* seed of white kind diet. The non HDL cholesterol (non HDL-C) in serum contents of 5% *perilla* seeds of black and white kinds diet were low compared with control diet; however, there was no significant difference. The ratio of LDL-C /HDL-C (L/H) of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly low compared with control diet. The arteriosclerotic index (AI) of 5% *perilla* seed of black kind diet was significantly low compared with control diet. The AI of 5% *perilla* seed of white kind diet was low compared with control diet; however, there was no significant difference.

(Received April 1, 2007; Accepted May 10, 2007)

Keywords: seed of *perilla*, triglyceride (TG), HDL cholesterol (HDL-Cho), LDL cholesterol (LDL-Cho), Arteriosclerosis index (AI)

\* 東京聖栄大学健康栄養学部食品学科

\*\* 東京聖栄大学健康栄養学部管理栄養学科



## 実験目的

本学は、福島県塙町を葛飾区とともに支援しており、地域の絆と特色を生かす全学的な取組を行っている。塙町がある福島県全域には、特産物の一つとして荳胡麻（以下エゴマ）が食用または油を採るために栽培されている。エゴマ（学名 *Perilla frutescens* var. *frutescens*）は、花は白く、葉は緑で、草丈は1メートル以上にもなる青紫蘇とよく似たシソ科の一年草である。種子から絞った油は荳の油（えのゆ、以下エゴマ油）ともいわれ、食用に、また乾性油なので防水性を持たせる塗料として油紙、番傘などに用いられてきた。1980年代後半以降、エゴマ油が $\alpha$ リノレン酸を他の食用油に比べて類を見ないほど豊富に含んでいることが注目され、再び日本の食品市場に現れるようになった。その際、エゴマ油が動脈硬化予防、不整脈予防、視力向上、痴呆の予防、血圧低下精神安定、記憶学習能力向上、抗アレルギー、抗炎症、抗腫瘍作用、ガンの予防などの研究報告がなされてきた。

ところで、エゴマの種実には黒種と白種が存在する。黒種と白種ともに国産の在来種では早生（岩手種）、中生（福島田村種）および晩生（岐阜白川種）があり、開花時期は1～2週間ほど違っている（早生8月下旬、中生9月中旬、晩生9月下旬）。白種は表皮が大きいためすりつぶした料理に多く用いられ、黒種は含油量が多いため搾油に用いられてきた。生活習慣病予防に及ぼすエゴマの影響の研究報告をみるかぎり、品種の違いについて検討したものは、ほとんど見当たらない。

そこで今回、私たちは黒種エゴマ種子と白種エゴマ種子を用いて動物飼育実験を行い、血清中の脂質濃度がどのような挙動を示すのかを比較検討したので報告する。

## 実験方法

### 1. 実験動物

実験動物として生後6週齢のWistar系雄ラット（微生物グレード：SPF）を日本チャールズ・リバー社（株）より18匹を購入した。

### 2. 施設環境

飼育は、本学1号館5階の動物飼育室を使用して行われた。設定温湿度は、 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、 $55 \pm 5\%$ にした。照明時間は、12時間自動点灯・消灯方式（8:00a.m.～8:00p.m.点灯）、飼育設備は、ステンレス製6連ケージを用いた。飼料は、予備飼育期間は、一週間とし、AIN-93G精製飼

料（一部改変）を自由摂取させた。本飼育開始時には、各群の体重の平均値が有意な差が認められないように均等に3群に分けた。本飼育期間は、4週間とし、表1.に示した飼料を自由摂取させた。給水は、予備飼育期間、本飼育期間ともに自由摂取させた。体重測定、飼料摂取量を毎日午前中の間に記録した。飼育終了、1週間前に代謝ゲージに移して、予備飼育したのち4日間、個別に糞尿を採取した。

### 3. 試験飼料の調整

試験飼料は、AIN-93G精製飼料を一部改変して、対照群、白エゴマ種5%添加群および黒エゴマ種5%添加群の3種類を調整し使用した。

表1 飼料組成

成分 (%)	群		
	対照群	白エゴマ 5% 添加群	黒エゴマ 5% 添加群
白エゴマ種	-	5.0	-
黒エゴマ種	-	-	5.0
カゼイン	20.0	20.0	20.0
L-シスチン	0.3	0.3	0.3
大豆油	7.0	7.0	7.0
セルロース	5.0	5.0	5.0
AIN-93Gミネラル混合	3.5	3.5	3.5
AIN-93Gビタミン混合	1.3	1.3	1.3
第3ブチルヒドロキノン	0.0014	0.0014	0.0014
$\alpha$ 化コンスターチ	62.9	57.9	57.9
総計	100.0	100.0	100.0

### 4. 解剖

飼育終了後に前日絶食させた。解剖は、ジエチルエーテル麻醉科にて開腹して心臓採血を行った後、血液は、遠心分離機にて血清に分離した。心臓、肝臓、腎臓、脾臓、大腿骨、後腹壁脂肪、腎臓周囲脂肪、副睾丸周囲脂肪および腸間膜脂肪を摘出して重量を測定した。すべての臓器を摘出した後、皮膚を剥してカーカス重量を測定した。

### 5. 測定項目

血清中の中性脂肪（以下トリグリセライド）濃度は、トリグリセライドE-テストワコー（GPO・DAOS法）を用いて行った。血清中の遊離脂肪酸濃度の測定は、NEFA-テストワコー（ACS・ACOD法）を用いた。血清中の総コレステロール値の測定は、コレステロールE-テストワコー（コレステロールオキシダーゼ・DAOS法）を用いて行った。血清中のHDL-コレステロール値の測

定は、HDL-コレステロール E-テストワコー（リンタン  
グステン酸・マグネシウム塩沈殿法）を用いて行った。  
すべての測定は、分光光度計（HITACHI U-5100）を用  
いて行われた。また LDL-コレステロール値は、総コレ  
ステロール（以下 TC）値－HDL-コレステロール（以下  
HDL-C）値－中性脂肪（以下 TG）濃度／5（Friedewald  
の計算式）を用いて算出した。LDL-C／HDL-C（L／H）  
比は、LDL-C 値／ HDL-C 値を用いて算出した。non  
HDL-コレステロール値は、TC 値－HDL-C 値を用いて  
算出した。動脈硬化指数（AI）は、（TC 値－ HDL-C 値）  
／ HDL-C 値を用いて算出した。

## 6. 統計処理

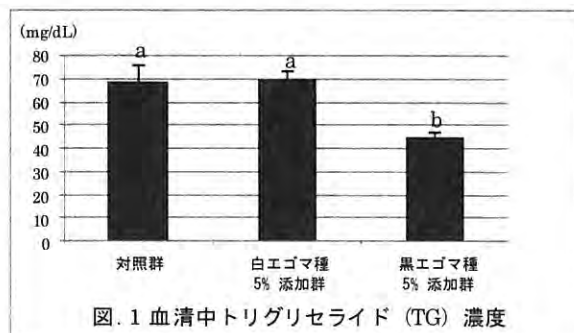
試験結果は、平均値（n=6）±標準誤差で表記した。  
各群間の異常値は、グラブス・スミルノフ棄却検定を用  
いた。F 検定で等分散を確認した後、すべてデータは一  
元配置分散分析（one-way ANOVA）を用いて処理した。

各群間の有意差検定は、Fischer の PLSD（対比較：  
すべての 2 群同士を比較する検定）、Bonferoni/Dunn  
（2 群ごとの比較：対照群と各群との比較する検定）お  
よび Scheffe（対比：すべての対比を比較する検定）の  
多重比較検定を行い、 $p < 0.05$  を有意な差が認められた  
とした。

## 結 果

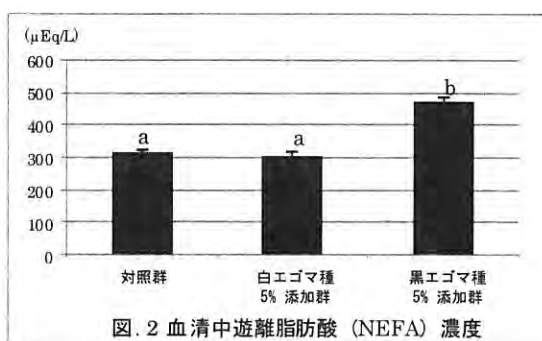
### 1. 血清中トリグリセライド（TG）濃度

黒エゴマ種 5%添加群の血清中 TG 濃度は、対照群に  
比べて有意に低値を示したが、白エゴマ種 5%添加群の  
血清中 TG 濃度は有意な差が認められなかった。



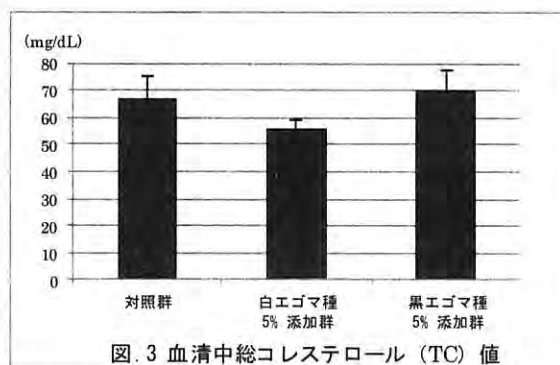
### 2. 血清中遊離脂肪酸（NEFA）濃度

黒エゴマ種 5%添加群の血清中 NEFA 濃度は、対照群  
に比べて有意に高値を示したが、白エゴマ種 5%添加群  
の血清中 NEFA 濃度は有意な差が認められなかった。



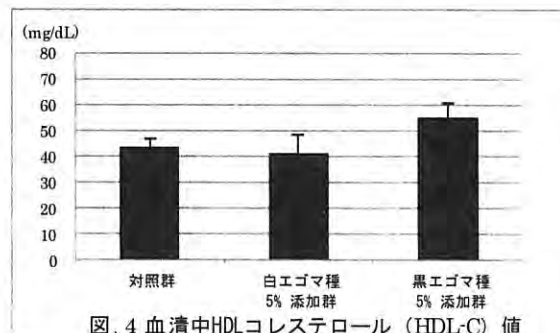
### 3. 血清中総コレステロール（TC）値

対照群、白エゴマ種 5%添加群および黒エゴマ種 5%  
添加群の血清中 TC 値の間には、有意な差が認められな  
かった。



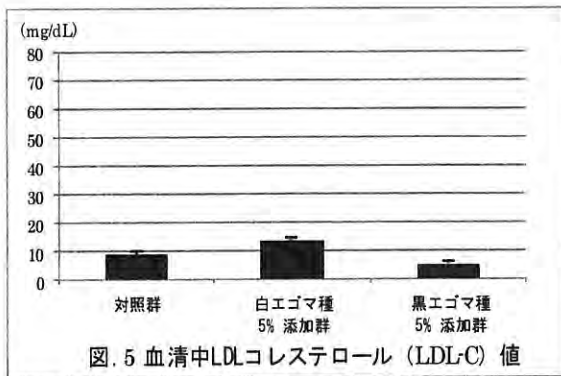
### 4. 血清中 HDL コレステロール（HDL-C）値

黒エゴマ種 5%添加群の血清中 HDL-C 値は、対照群  
に比べて有意に高値を示したが、白エゴマ種 5%添加群  
の血清中 HDL-C 値は有意な差が認められなかった。



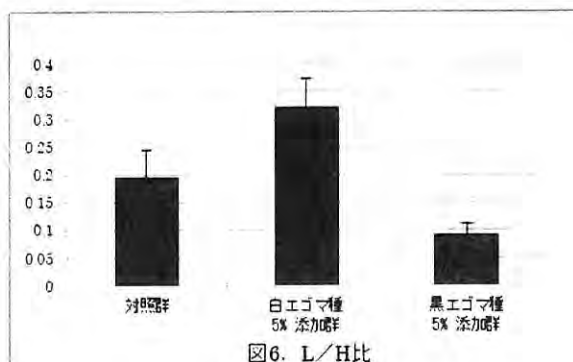
### 5. 血清中 LDL コレステロール（LDL-C）値

黒エゴマ種 5%添加群の血清中 LDL-C 値は、対照群  
に比べて有意に低値を示したが、白エゴマ種 5%添加群  
の血清中 LDL-C 値は有意な差が認められなかった。



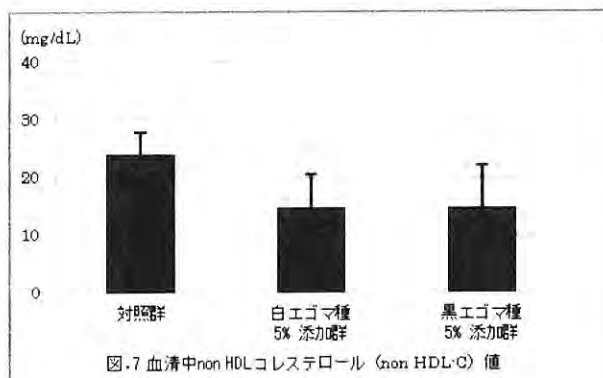
## 6. LDL-C/HDL-C (L/H) 比

黒エゴマ種 5%添加群の L/H 比は、対照群に比べて有意に低値を示したが、白エゴマ種 5%添加群の L/H 比は有意な差が認められなかった。



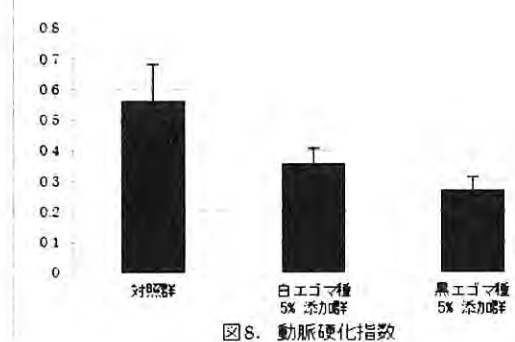
## 7. 血清中 non HDL コレステロール (non HDL-C) 値

白エゴマ種 5%添加群ならびに黒エゴマ種 5%添加群の血清中 non HDL-C 値は、対照群に比べて低値傾向を示したが、有意な差が認められなかった。



## 8. 動脈硬化指数 (AI)

黒エゴマ種 5%添加群の AI 値は、対照群に比べて有意に低値を示した。白エゴマ種 5%添加群の AI 値は対照群に比べて低値傾向を示したが、有意な差が認められなかった。



## 考 察

1980 年以降、リノール酸を代表とする n-6 系脂肪酸の過剰摂取によるアレルギーやアトピーなどの問題が指摘されている中、エゴマというシソ科植物には油分の半分以上がαリノレン酸という n-3 系脂肪酸が含まれていることが知られてから、数多くの研究報告がなされた。生後 6 か月～24 か月の小児にαリノレン酸の重要性が注目され、粉ミルクに添加されるようになり、また網膜機能や認知機能にも影響することが報告されている<sup>2)</sup>。αリノレン酸を豊富に含む亜麻種子油（フラックスシードオイル）に骨強化作用があることが報告され、骨粗鬆症の予防に注目された<sup>3)</sup>。ラットに高脂肪食摂取させてαリノレン酸を継続的に摂取させたところ、糖尿病による炎症関連物質の TNF-α や IL-6 の増加抑制、活性酸素の上昇抑制が確認され、抗炎症作用と心血管保護作用の機能があることが示された<sup>4)</sup>。またマウスにαリノレン酸を摂取させたところ、血小板活性化因子とトロンビンを阻害することが認められ、抗血栓作用の効果あることが示唆された<sup>5)</sup>。高脂肪食を与えたラットにαリノレン酸を豊富に含むチア種子を長期摂取させると、心臓、肝臓および内臓脂肪に蓄積された脂肪分の増加が抑制された<sup>6)</sup>。αリノレン酸には肺炎予防効果があることが確認されている<sup>7)</sup>。また一方で、エゴマ種子にはルテオリンやロズマリン酸という成分を多く含んでいる。ルテオリンはポリフェノールのフラボン類に分類され、ロイコトリエンの生成を触媒しているアラキドン酸リポキシゲナーゼの働きを阻害する作用があるので抗アレルギー・抗炎症作用があるとされている。またルテオリンは多くの食品中では消化・吸収しにくい配糖体といわれる形で存在しているが、エゴマ種子はアグリコンといわれる糖と結合していない状態のルテオリンを多く含むため、比較的吸収が良く、効果が失われない。またロズマリン酸には、花粉症の症状を和らげる作用があることが知られている<sup>8)</sup>近



年のエゴマの生理機能に関する研究報告では、健常人にエゴマ油を定期的に摂取させたところ、血中 $\alpha$ リノレン酸濃度が上昇することや<sup>9)</sup>喘息患者を対象にエゴマ油を摂取させたところ、白血球ロイコトリエンB<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>の低下、血中好酸球の低下および呼吸機能改善が認められた<sup>10)</sup>。また血中LDLコレステロール、総コレステロールの低下も認められた<sup>11)</sup>冠動脈疾患リスクの高い人を対象とした疫学調査では、エゴマ油の主要成分である $\alpha$ リノレン酸の摂取が多いと冠動脈のアテローム性動脈硬化症が緩和されたことを報告している<sup>12)</sup>。一般的に収量は粒が大きい白種の方が粒の小さい黒種より1~2割ほど多い。また、含油量は黒種が白種より2~3割ほど多いとされているが、福島県農業試験場が調べた結果<sup>13)</sup>をみるかぎりでは、土壌や品種の違いにより明確な差異は認められないようである。今回の黒種ならびに白種エゴマ種子における血中脂質成分の違いは、血中の中性脂肪濃度ならびにLDLコレステロール値が減少し、血中のHDLコレステロール値が増加した。この現象は、黒種エゴマ種子に含まれる $\alpha$ リノレン酸の含量に影響したとは、一概に言い切れない。白種エゴマ種子にも一部、同じ挙動を示し、血中の総コレステロールに関しては、黒種エゴマ種子より低値傾向を示した。黒種と白種エゴマ種子が脂質代謝に及ぼす影響の違いは、他に含まれている成分との相互作用により生じた結果であると考えた方が妥当かもしれない。それだけエゴマ種子には、機能性を示す多くの成分を有する食材の一つであるといえるからである。

## 結 論

エゴマ種子は、ラットの血清中の脂質濃度に影響を与え、特に黒種エゴマ種子による血中の中性脂肪濃度ならびにLDLコレステロール値の減少、血中のHDLコレステロール値の増加が著しかった。一部、白種エゴマ種子にもその効果が認められ、エゴマ種子は、動脈硬化症の予防に寄与することが示唆された。

## 文 献

- 1) 奥山治美：シソ・エゴマ油の生理機能に関する論文要約集1987~2007, 脂質栄養オープン・リサーチ・センター 金城学院大学消費生活科学研究所 (2008)
- 2) Huffman SL, Harika RK, Eilander A, Osendarp SJ: Essential fats: how do they affect growth and

- development of infants and young children in developing countries? , A literature review., *Matern Child Nutr.* Oct; 7 Suppl 3: 44-65. (2011)
- 3) Kim Y, Ilich JZ: Implications of dietary  $\alpha$ -linolenic acid in bone health., *Nutrition.*, Nov-Dec;27(11-12):1101-7(2011)
- 4) Xie N, Zhang W, Li J, Liang H, Zhou H, Duan W, Xu X, Yu S, Zhang H, Yi D. :  $\alpha$ -Linolenic acid intake attenuates myocardial ischemia/reperfusion injury through anti-inflammatory and anti-oxidative stress effects in diabetic but not normal rats., *Arch Med Res.* Apr;42(3):171-81(2011)
- 5) Holy EW, Forestier M, Richter EK, Akhmedov A, Leiber F, Camici GG, Mocharla P, Lüscher TF, Beer JH, Tanner FC. : Implications of dietary  $\alpha$ -linolenic acid in bone health., *Arterioscler Thromb Vasc Biol.* Aug;31(8):1772-80(2011)
- 6) Poudyal H, Panchal SK, Waanders J, Ward L, Brown L: Lipid redistribution by  $\alpha$ -linolenic acid-rich chia seed inhibits stearyl-CoA desaturase-1 and induces cardiac and hepatic protection in diet-induced obese rats., *J Nutr Biochem.*, Feb;23(2):153-62(2012)
- 7) Merchant AT, Curhan GC, Rimm EB, Willett WC, Fawzi WW. : Intake of n-6 and n-3 fatty acids and fish and risk of community-acquired pneumonia in US men." *Am J Clin Nutr.*, Sep; 82(3), 668-74 (2005)
- 8) Takano H, Osakabe N, Sanbongi C, Yanagisawa R, Inoue K, Yasuda A, Natsume M, Baba S, Ichiishi E, Yoshikawa T: Extract of *Perilla frutescens* enriched for rosmarinic acid, a polyphenolic phytochemical, inhibits seasonal allergic rhinoconjunctivitis in humans., *Exp Biol Med.* Mar; 229(3):247-54(2004)
- 9) Kurowska EM, Dresser GK, Deutsch L, Vachon D, Khalil W: Bioavailability of omega-3 essential fatty acids from perilla seed oil., *Prostaglandins Leukot Essent Fatty Acids.* Mar; 68(3) :207-12(2003)
- 10) 高田 真吾、芦田 耕三、保崎 泰弘、濱田 全紀、岩垣 尚史、菊池 宏、光延 文裕 : A case with persistent asthma symptoms despite fluticasone



- treatment in which concomitant treatment with montelukast and perilla seed oil-rich supplementation significantly improved asthma control, 岡大三朝医療センター研究報告 76, 53–59 (2008)
- 11) Okamoto M, Mitsunobu F, Ashida K, Mifune T, Hosaki Y, Tsugeno H, Harada S, Tanizaki Y, Kataoka M, Niiya K, Harada M. : Effects of perilla seed oil supplementation on leukotriene generation by leucocytes in patients with asthma associated with lipometabolism., *Int Arch Allergy Immunol.* Jun; 122(2), 137–42. (2000)
- 12) Djoussé L, Arnett DK, Carr JJ, Eckfeldt JH, Hopkins PN, Province MA, Ellison RC; Investigators of the NHLBI FHS.: Dietary linolenic acid is inversely associated with calcified atherosclerotic plaque in the coronary arteries: the National Heart, Lung, and Blood Institute Family Heart Study., *Circulation.* 2005 Jun 7;111(22):2921–6. Epub, May 31 (2005)
- 13) 荒川市郎, 崩橋 紺, 宍戸洋一 : 福島県におけるエゴマの栽培の現状と含油量の特徴, 福島県農業試験場 (2004)

# ガックフルーツの抗酸化活性と抗コレステロール作用について

片山佳子\*、横塚有希\*

## Antioxidant Activity and Anticholesterol Action of Gac Fruit

Yoshiko KATAYAMA and Yuki YOKOZUKA

Gac fruit is indigenous to Vietnam and other countries in Southeast Asia, and is harvested from October to February. The bright-red aril of gac fruit is used for red steamed rice called "Xoi gac", and it is provided for daily meal and ceremonial occasion. The aril contains high concentrations of  $\beta$ -carotene and lycopene, and especially lycopene contains approximately 10 times in comparison with tomatoes. It is known lycopene has a high antioxidant activity among carotenoid. In addition, aril of gac fruit unusually includes a lot of lipid in the fruit. Carotenoid such as the lycopene increases the absorption rate to take together with lipid, it is considered to be an effective means as a source of intake of antioxidant foods. And aril of gac fruit has a report to include oleic acid and linolenic acid of the unsaturated fatty acid, and these unsaturated fatty acid have an anti-cholesterol effect. The purposes of this study are to inspect antioxidant activity and anticholesterol action of gac fruit. The results show that the lycopene is contained approximately 5 times of tomatoes, and the antioxidant activity is approximately 50% of tomatoes. The mechanism is supposed that the content of unsaturated fatty acid such as oleic acid or linolenic acid was high, and lycopene is easily oxidized. And the significant difference by the gac fruit addition was not seen about the anticholesterol action. This caused a lipid peroxidation reaction by oleic acid and linolenic acid of the unsaturated fatty acid included in gac fruit, and it was thought that itself was easy to be oxidized.

### 緒言

ガックフルーツとは学名「*Momordica Cochinchinesis*」、日本名「モクベツシ」、「南蛮からすウリ」と呼ばれ中国南部から東南アジア、インドに分布するウリ科ツル性の一年草本の果実である。冬の寒い時期(9月～12月)に結実し、10月～2月に収穫できることから、現地では、「天国からの贈り物」と呼ばれ、東南アジアの中でも特にベトナムで親しまれている。

表面には全体的に小さなイボがついてデコボコしており、メロンほどの大きさになる。ベトナムでは、古くからガックの葉や種で作った湿布はアロエ同様、傷などの治療に使われてきた。生食は少なく、種の周りの真っ赤

な種衣(仮種皮；種を覆う果肉)に含まれる色素を着色料として利用している。その中でも有名な食べ方が日常や祝いの日に食される伝統料理、「ソイガック」(Xoi gac)と呼ばれる赤飯である。

ガックフルーツの種衣には、 $\beta$ -カロテンやリコペンなど強力な抗酸化作用を持つ成分が多く含まれており<sup>1)2)</sup>、リコペンを高濃度で含有することで知られるトマトや果実類に比べ、約10倍ものリコペンが含有していると言われている<sup>3)</sup>。これらのカロノイド類は脂質とともに摂取すると吸収率が上がることが知られているが、ガックフルーツは果実類では珍しく高い脂質含有率を持つ果実の一つであり、ガックフルーツの種衣を圧搾するとカロ

Keywords: Antioxidant activity, Anticholesterol action, Beta carotene, Lycopene, Gac fruit

\* 東京聖栄大学健康栄養学部

テノイドを多く含むガックオイルが簡単に得られる。また、最近では、カロテノイド類などの果物由来の抗酸化剤が心血管疾患に対する予防効果を発揮することが受け入れられている<sup>4)</sup>。このことにより、ガックフルーツには高い抗酸化作用とともに抗コレステロール作用が期待されるが、実際に機能性試験を行っての検証報告は少ない。

そこで、本研究では、ガックフルーツの抗酸化活性および抗コレステロール作用について検証を行うことを目的とした。

## 試料および実験方法

### 1. 試料

#### (1) ガックフルーツ

冷凍ガックフルーツ(マスイコーポレーション)の種衣部を使用し、凍結乾燥後、ミキサーで粉碎したものを試料とした。

#### (2) トマト

朱色系の福島県産ラウンドトマト(KAGOME)と、濃赤色系のト高知県産完熟屋トマト(合同会社西友)を(1)と同様の方法で処理した。また、前処理による違いがあるのかを調べるため、凍結乾燥前に楕切りにしたものとジュース状になるまで破碎したものをそれぞれ試料とした。

### 2. 実験方法

#### (1) 脂質量の測定

脂質の測定はソックスレー抽出法<sup>5)</sup>に準じて行った。

#### (2) $\beta$ -カロテン量とリコペン量の測定

$\beta$ -カロテンとリコペンの測定は簡易定量法<sup>6)</sup>に準じて行った。

#### (3) DPPH ラジカル消去活性の測定

DPPH ラジカル消去活性の測定は、須田<sup>7)</sup>の方法に準じて行った。400  $\mu$ M DPPH(和光純薬)エタノール溶液、200 mM MES(2-morpholinoethanesulfonic acid)緩衝液(pH6.0)、20%エタノール溶液の混合溶液を調製した。混合溶液 900  $\mu$ l、試料総量 300  $\mu$ l となるように 80%エタノール溶液を加え、攪拌した。20 分間静置後、520 nm における吸光度を測定した。DPPH ラジカル消去活性は Trolox (SIGMA-ALDRICH) 相当量として算出した。

#### (4) 抗コレステロール測定

##### 1) 血清採取

3 週齢の Sprague-Dawley (SD)系雄ラット(日本チャールス・リバー社)24 匹を用い、飼料を標準食(対照群)、高脂肪食、標準食+ガックフルーツ添加群、高脂肪食+ガックフルーツ添加群の 4 群に分け、1 群 6 匹を 22~26  $^{\circ}$ C の環境で 3 週間飼育を行った。飼育後、血液を採取し、遠心分離(3500rpm, 10min)を行い、血清(上清)を得た。なお、飼料の配合割合を Table 1 に示した。

##### 2) 総コレステロールの測定

コレステロールの測定は、コレステロール E-テストワコー(和光純薬工業株式会社)を用いて、血清中総コレステロールの測定を行った。血清 0.02 mL に発色試薬 3.0mL を加え混合し、37  $^{\circ}$ C で 5 分間加温し 600 nm における吸光度を測定した。この時、溶血がある場合は誤差を与えるため、副波長として 700 nm における吸光度も測定し、Blank は発色試薬で行った。

##### 3) HDL-コレステロールの測定

HDL-コレステロールの測定は、HDL-コレステロール

Table 1 Composition of diets

Ingredients (%)	Control	High fat	Control+Gac fruit	High fat+Gac fruit
Gac fruit	—	—	10	10
Lard	—	20	—	20
Soy bean oil	7	7	7	7
Casein	20	20	20	20
Cystine	0.3	0.3	0.3	0.3
Cellulose	5	5	5	5
Vitamin	1.3	1.3	1.3	1.3
Mineral	3.5	3.5	3.5	3.5
Tert-Butylhydroquinone	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014
Cornstach	62.9	42.9	52.9	32.9
Total	100.00	100.00	100.00	100.00



E-テストワコー (和光純薬)を用いて、血清中 HDL-コレステロールの測定を行った。遠沈管に血清 0.2 mL を入れ、次に沈殿試薬を加えよく混合し、室温で約 10 分間放置後、遠心分離(3000 rpm、10min)を行った。その後、上清 0.05 mL を採取し、発色試薬 3.0 mL を加えて混合後、37 °C で 5 分間加温し 600 nm における吸光度を測定した。この時、溶血がある場合は誤差を与えるため、副波長として 700 nm における吸光度も測定し、Blank は発色試薬で行った。

#### 4) 中性脂肪の測定

中性脂肪の測定は、総コレステロール測定試験と同様に血清を採取し、トリグリセライド E-テストワコー (和光純薬)を用いて、血清中の中性脂肪の測定を行った。血清 0.02 mL に発色試薬 3.0 mL を加え混合し、37 °C で 5 分間加温後、600 nm における吸光度を測定した。この時、溶血がある場合は誤差を与えるため、副波長として 700 nm における吸光度も測定し、Blank は発色試薬で行った。

#### 5) LDL-コレステロールの測定

総コレステロール量を TC、HDL-コレステロール量を HDLC、中性脂肪量を TG として以下の式より LDL コレステロール量 LDLC を算出した。

$$TC - HDLC - (TG / 5) = LDLC$$

#### (3)過酸化物質測定試験

試料 1 g にクロロホルム 10 mL を加えて溶解した。そこに酢酸 15 mL および飽和ヨウ化カリウムを 1 mL 加え、1 分間振盪後、暗所にて 5 分間放置した。その後、蒸留水 75 mL を加え、激しく混和し、0.01 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液にて滴定を行った。溶液の色が薄くなったところで、でんぷん指示薬を加え、ヨウ素でんぷん反応の色が消失したところを終点とした。空試験を行い、以下の式より過酸化物質を算出した。

$$POV (meq / kg) = (a - b) \times F \times 10 / S$$

a : 本試験の滴定値 mL

b : 空試験の滴定値 mL

F : 0.01 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準液の Factor

S : 試料採取量 (g)

### 結果および考察

#### 1. DPPH ラジカル消去活性

比較対照として行ったトマトのラジカル消去活性は朱色系トマトの櫛切りが 77.5  $\mu$ mol Trolox/100g、破碎が 71.9  $\mu$ mol Trolox/100g、濃赤色系トマトの櫛切りが 87.6

$\mu$ mol Trolox/100g、破碎が 88.8  $\mu$ mol Trolox/100 であり、前処理の違いによる差はほとんど見られなかった。また、トマトの色味の違いでは、朱色系トマトの平均値が、74.7  $\mu$ mol Trolox/100g、濃赤色系トマトの平均値が 88.2  $\mu$ mol Trolox/100g と朱色系トマトより濃赤色系トマトの方が高い活性を示し、赤みが濃いトマトの方が抗酸化活性は高いことが示唆された(Table 2)。これに対しガックフルーツのラジカル消去活性は 36.9  $\mu$ mol Trolox/100g でありトマトの約 50%程度であった。このような結果の原因を探るために脂質量、 $\beta$ -カロテン量およびリコペン量の測定を行った。その結果、ガックフルーツフルーツの脂質量は 10.1 g/100g、 $\beta$ -カロテンは 29.5 mg/100g、リコペンは 44.2 mg/100g であった。ガックフルーツの成分値についてのこれまでの報告では、 $\beta$ -カロテンで 8 mg/100g<sup>8)</sup>~83.6 mg/100g<sup>9)</sup>、リコペンは 38 mg/100g<sup>10)</sup>~408 mg/100g<sup>8)</sup>と、数値に幅がある。Nhung らは、室温で 2 週間貯蔵した時の  $\beta$ -カロテンおよびリコペン含量の経時的変化について測定を行い、種衣中の  $\beta$ -カロテン含量の当初濃度は、25.7 mg/100g~37.9 mg/100g Fresh Weight、リコペン含量の当初濃度は、237.8 mg/100g~372.8 mg/100g Fresh Weight であり、種衣中のカロテノイド濃度は、1 週間は安定していたが、2 週間後には急激に変化し、約 1/4 にまで減少したと報告している<sup>11)</sup>。また、Ishida らは、ガックフルーツの種衣中には脂肪酸が重量で 22.0%含有しており、その構成は 32.3%のオレイン酸、29.2%のパルミチン酸そして 28.1%のリノレン酸であったと報告している<sup>9)</sup>。このことから、ガックフルーツに豊富に含まれるリコペンはカロテノイドの中でも最も高い抗酸化作用が知られているが、ガックフルーツ中の不飽和脂肪酸のオレイン酸やリノレン酸が脂質過酸化反応を引き起こし、自身も酸化されやすいということが考えられた。すなわち、収穫後、2 週間以上経過したガックフルーツの抗酸化活性は収穫直後のものより、かなり活性が落ちており、たとえトマトよりもリコペン量が多く残存していたとしても高い抗酸化活性が期待できるとは限らないことが明らかとなった。現時点での日本では、生果のガックフルーツの入手が困難であるため、今回は冷凍のガックフルーツを使用し、各種測定を行った。しかし、収穫してから加工処理までの経過日数や日本に輸入されるまでの経過日数を把握することはできないため、今後は、収穫後できるだけ新鮮なガックフルーツを用いて各種試験の検証を行う必要があると考えられた。

Table 2 DPPH radical-scavenging activities of Gac fruit and Tomato

Gac fruit	DPPH radical-scavenging activities ( $\mu$ mol-Trolox / 100g)			
	Vermilion Tomato		Dark red Tomato	
	Comb cut	Crush	Comb cut	Crush
36.9	77.5	71.9	87.6	88.8

## 2. 抗コレステロール作用

試験開始前の平均体重が①標準食（対照群）が  $59.92 \pm 2.63$  g、②高脂肪食群が  $59.79 \pm 2.74$  g、③標準食+ガックフルーツ添加群が  $59.96 \pm 3.39$  g、④高脂肪食+ガックフルーツ添加群が  $59.89 \pm 3.60$  g であり、上記の条件で3週間飼育したところ、①  $202.54 \pm 4.41$  g、②  $218.08 \pm 13.91$  g、③  $176.37 \pm 11.91$  g、④  $200.54 \pm 4.19$  g と約4倍の体重となり、各群とも順調な成長が見られた。この経過を成長曲線として Fig. 1 に示した。1日あたりの平均飼料摂取量では、①  $13.24 \pm 0.36$  g、②  $12.12 \pm 0.26$  g、③  $11.36 \pm 0.55$  g、④  $10.24 \pm 0.42$  g とガックフルーツを添加することで飼料摂取量がやや減少していることがわかるが(Fig. 2)、飼育効率では①  $49 \pm 1.5$  %、②  $60 \pm 4.6$  %、③  $50 \pm 2.7$  %、④  $66 \pm 2.7$  %とラードを添加した高脂肪食群と高脂肪食+ガックフルーツ添加群が高くなっており、ガックフルーツ添加の有無で見るとガックフルーツを添加した群の方が高い値を示した(Fig. 3)。

総コレステロールの各群の平均値は、①  $80.33 \pm 5.75$  mg/dL、②  $77.50 \pm 4.08$  mg/dL、③  $74.67 \pm 4.04$  mg/dL、④  $79.00 \pm 10.80$  mg/dL であり、差異は認められなかった。また、脂質量の違いやガックフルーツ添加の有無による影響も認められなかった(Fig. 4)。

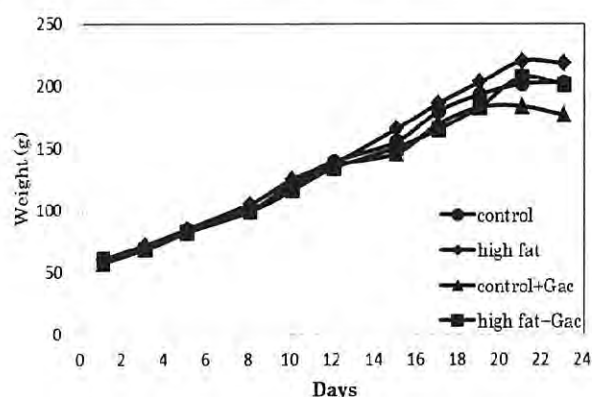


Fig. 1 Rat growth curve according to diets

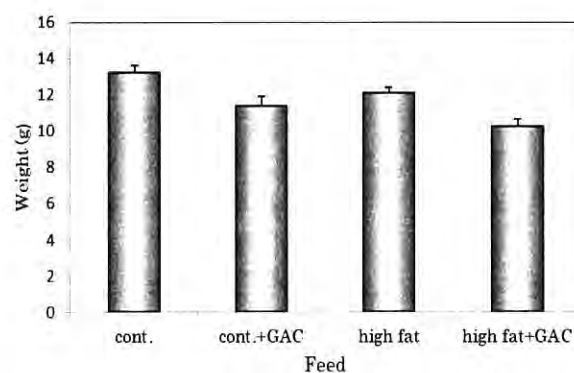


Fig. 2 Mean dietary intake / Day

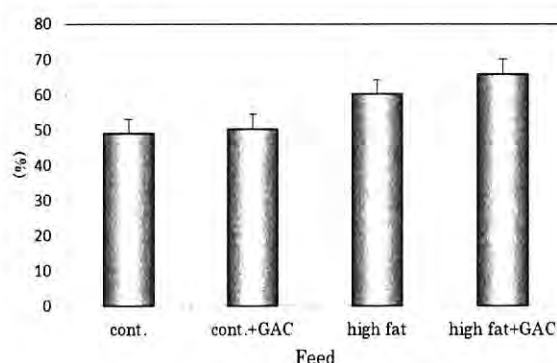


Fig. 3 Diets efficiency

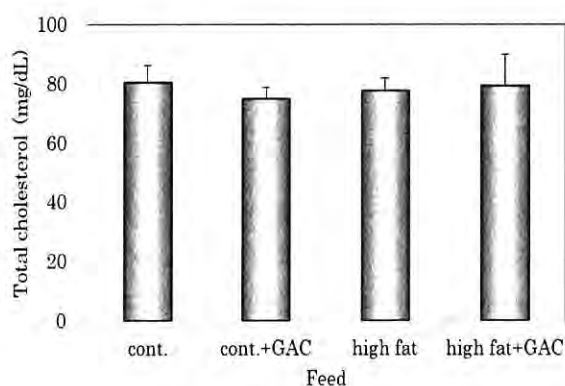


Fig. 4 Total cholesterol in serum according to diets

HDL・コレステロールの各群の平均値は、① $39.73 \pm 1.91$  mg/dL、② $37.57 \pm 3.69$  mg/dL、③ $29.35 \pm 4.82$  mg/dL、④ $28.73 \pm 2.26$  mg/dLであった。脂質量の違いによる影響と交互作用は見られなかったが、ガックフルーツ添加の有無による影響が見られた。すなわち、ガックフルーツが HDL・コレステロールを下げる傾向があることが示唆され、有意差が見られた( $p < 0.05$ ) (Fig. 5)。

中性脂肪の各群の平均値は① $58.75 \pm 4.27$  mg/dL、② $81.25 \pm 14.56$  mg/dL、③ $69.17 \pm 2.64$  mg/dL、④ $85.00 \pm 8.11$  mg/dLであった。脂質量の違いによる影響が見られ、脂質量が多いほど中性脂肪が高くなることが認められた。ガックフルーツ添加の有無の影響および交互作用は見られなかった(Fig. 6)。

LDL・コレステロールの各群の平均値は① $29.22 \pm 4.71$  mg/dL、② $23.68 \pm 2.68$  mg/dL、③ $31.48 \pm 2.51$  mg/dL、④ $33.27 \pm 8.51$  mg/dLであった。脂質量の違いによる影響、ガックフルーツ添加の有無による影響および交互作用ともに有意差は見られなかったが、ガックフルーツを添加することで LDL・コレステロール値は上がる傾向があることが示唆された(Fig. 7)。

LDL・コレステロールが上昇した要因として、ガックフルーツ種衣中に含まれる不飽和脂肪酸のオレイン酸およびリノレン酸は両者を合わせると 60%以上であり<sup>9)</sup>、これらの酸化が進行して過酸化脂質を生じることから、LDL・コレステロールの上昇に繋がったことが考えられた。また、HDL・コレステロールの減少は、LDL・コレステロールの増加に伴い、総コレステロール値に対しての割合が減少したことによるものと考えられた。

### 3. 過酸化価

本研究で使用した冷凍ガックフルーツ種衣の過酸化価は 84.4 meq/kg であり、新鮮な油脂の過酸化価は

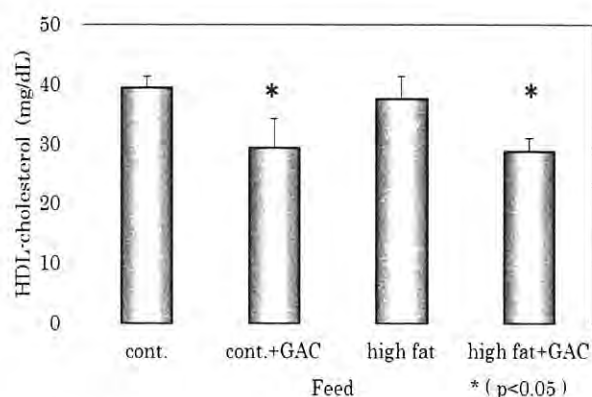


Fig. 5 HDL-cholesterol in serum according to diets

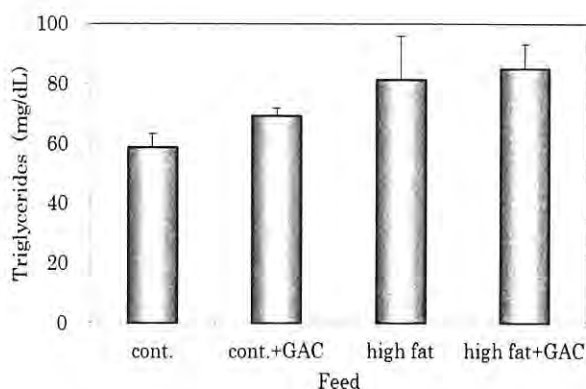


Fig. 6 Triglycerides in serum according to diets

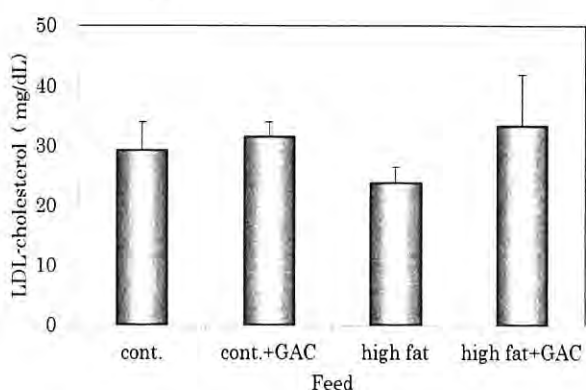


Fig. 7 LDL-cholesterol in serum according to diets

10 meq/kg 未満である<sup>11)</sup>。通常の果物の脂質量は 0.1% 前後であるのに対し、ガックフルーツ種衣の脂質量は 10.1% と非常に高く、また、その脂肪酸中にオレイン酸やリノレン酸といった不飽和脂肪酸の占める割合が大きいため、ガックフルーツ中の不飽和脂肪酸の酸化が進行したものと考えられた。不飽和脂肪酸の酸化のメカニズムは、最初のうちに過酸化価は上昇していくが、金属によって分解されるので、時間が経つと過酸化価の値は減少に転じることが知られている。今回の試料は、収穫後何日経過して加工されたのか、また輸入後の日数経過も不明であるため、確かなことは言えないが、加工後、ある程度の日数が経過していることは推測された。また、冷凍保存の状態でも酸化が進行し、過酸化価が上昇することが考えられた。このため、ガックフルーツのように脂質含量の高い食品は、収穫後、できるだけ早いうちに加工し、消費されることが、抗酸化物質摂取のためには、有効であることが考えられた。



## 要約

ガックフルーツの種衣は $\beta$ -カロテンやリコペンなどの強力な抗酸化力を持つ成分が多く含まれ、またガックフルーツは果実類では珍しく高い脂質含有率を持つ果実の一つである。このため、高い抗酸化活性と抗コレステロール作用が期待された。しかし、抗酸化活性はトマトの約50%程度であり、抗コレステロール作用についてもガックフルーツ添加による有意差は見られなかった。これは、ガックフルーツに含まれる不飽和脂肪酸のオレイン酸やリノレン酸によって脂質過酸化反応を引き起こし、自身も酸化されやすいことが考えられた。このため、リコペンが多く残存していたとしても、高い抗酸化活性が期待できるとは限らないことが明らかとなった。日本では、生果のガックフルーツの入手は困難であるが、東南アジアでは、この種衣部を利用し、日常赤飯として食されている。リコペンは生果よりもその加工品からの摂取の方が、血中への吸収量が多いことが知られており<sup>12)13)14)</sup>、そのため、抗酸化物質の摂取方法としては有効な手段であると考えられる。ただし、収穫後、室温で1週間はカロテノイドの濃度は安定していたが、2週間後には急激に減少し約1/4にまで減少したという報告があるため<sup>11)</sup>、抗酸化物質摂取のためには、収穫後できるだけ早く食することが望ましいことが示唆された。

## 文 献

- 1) Vuong, L. T., Dueker, S. R. and Murphy, S. P. : Plasma  $\beta$ -carotene and retinol concentrations of children increase after a 30-d supplementation with the fruit *Momordica cochinchinensis* (gac). *The American Journal of Clinical Nutrition*, **75**, 872-879 (2002)
- 2) Vuong, L. T. and King, J.C. : A method of preserving and testing the acceptability of gac fruit oil, a good source of  $\beta$ -carotene and essential fatty acids. *Food and Nutrition Bulletin*, **24**, 224-230(2003)
- 3) グュエン・ヴァン・チュエン : ベトナムの機能性食材について. 日本栄養・食糧学会大会要旨集, p78 (2007)
- 4) Jung, K. A., Song, T. C., Han, D., Kim, I. H. and Kim, Y. E., Lee, C. H. : Cardiovascular protective properties of kiwifruit extracts in vitro. *Biol Pharm Bull*, **28**, 1782-1785 (2005)
- 5) 吉田勉監修 : 新しい食品学実験 第2版 (三共出版, 東京), pp.69-69 (2013)
- 6) 石谷孝佑 : 食品分析法 (光琳, 東京), pp.751-758 (1982)
- 7) 篠原和毅, 鈴木健夫, 上野川修一編著 : 食品機能研究法 (光琳, 東京), pp.218 (2000)
- 8) Vuong, L. T., Franke, A. A., Custer, L. J. and Murphy, S. P. : *Momordica cochinchinensis* Spreng (gac) fruit carotenoids reevaluated. *Journal of Food Composition and Analysis*, **19**, 664-668 (2006)
- 9) Ishida, B. K., Turner, C., Chapman, M. H. and McKeon, T. A. : Fatty acid and carotenoid composition of Gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng) fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 274-279 (2004)
- 10) Aoki, H., Kieu, N. T., Kuze, N., Tomisaka, K. and Chuyen, V. N. : Carotenoid pigments in gac fruit (*Momordica cochinchinensis* Spreng). *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, **66**, 2479-2482 (2002)
- 11) Nhung, D. T. T., Bung, P. N., Nguyen Thu Ha, N. T. and Phong, T. K. : Changes in lycopene and beta carotenes contents in aril and oil of gac fruit during storage. *Food Chemistry*, **121**, 326-331 (2010)
- 12) 浅井明, 山田裕美, 仲川清隆, 高田式久, 宮澤陽夫 : トマト果実濃縮色素体ラットにおける抗酸化効果. 日本食品科学工学会, **47**, 716-721 (2000)
- 13) Garner, C., Stahl, W. and Sies, H. : Lycopene is more bioavailable from tomato paste than from fresh tomatoes. *The American Journal of Clinical Nutrition*, **66**, 116-122 (1997)
- 14) Porrini, M., Riso, P. and Testolin, G. : Absorption of lycopene from single or daily portions of raw processed tomato. *British Journal of Nutrition*, **80**, 353-361 (1998)

# 夕食時における高炭水化物食ならびに低炭水化物食が睡眠の深さに与える影響 - 周波数解析を用いた検討 -

矢島克彦\* 緒形ひとみ\*\* 徳山薫平\*\*

## Effects of High carbohydrate or Low carbohydrate diet in Dinner on Sleep depth - Examination in Spectral Analysis -

Katsuhiko YAJIMA\* Hitomi OGATA\*\* Kumpei TOKUYAMA\*\*

Energy metabolism and substrate oxidation during sleep correlate with sleep stage, we recently reported that energy metabolism affects sleep architecture. Aim of the present study was to examine whether changes in energy metabolism during sleep affects EEG delta power, which has been used as physiological markers of deep sleep. Ten healthy males participated in this study, who consumed high carbohydrate (HCD: PFC = 10:10:80) or low carbohydrate (LCD: PFC = 10:78:12) diet at 2000h and slept with a polysomnographic recording in a metabolic chamber for indirect calorimetry (0000h to 0800h). EEG delta power was decreased during the first sleep cycle and not changed during the second and third sleep cycle in HCD condition compared with those of LCD. The present study suggested the possibility that substrate availability during sleep affects substrate oxidation during sleep, and affects sleep depth during the first sleep cycle.

### 緒言

ヒトの睡眠は、1 から 4 までのステージから構成されるノンレム睡眠 (Non rapid eye movement: NREM) と、レム睡眠 (Rapid eye movement: REM) の 2 つから成り立っている。REM 睡眠は急速眼球運動が出現するという特徴をもち覚醒状態で見られる低振幅速波が観察され、NREM 睡眠である睡眠ステージ 3/4 は slow wave sleep (SWS: 深睡眠) と呼ばれる振幅の遅い脳波が観察される<sup>1)</sup>。各睡眠ステージの生理学的な役割は完全には明確になっていないが、短時間睡眠は肥満症、インスリン抵抗性、2 型糖尿病、高血圧やうつ病のリスクファクターとなると報告されている<sup>2,4)</sup>。さらに興味深いことに、総睡眠時間を短縮させなくとも睡眠中の SWS 出現を妨害することによって、インスリン抵抗性や 2 型糖尿病のリスク増加に繋がる内分泌機能の低下が観察されたと報告

した先行研究もあり<sup>5)</sup>、睡眠は“量”だけでなく“質”も重要であることを示している。

食事の栄養素組成の違いはヒトの睡眠構造に影響を与える。Phillips らは、高炭水化物食 (PFC=10:10:80)、または高脂肪食 (PFC=10:77:12) を摂取させた被験者群の睡眠時脳波を 2 日間モニタリングした<sup>6)</sup>。その結果、高炭水化物食を食べた群では睡眠全体における SWS が減少したことを報告した。Afaghi らは、夕食にコントロール食 (PFC=15.5:12.5:72) を摂取させた被験者群と比較して、超低炭水化物食 (PFC=38:61:1) を摂取させた被験者群では SWS が増加し、REM 睡眠が減少したと報告した<sup>7)</sup>。これらの先行研究は、食事から摂取する炭水化物量を少なくすることが深い睡眠を増加させるということを示している。

しかしながら、食事の栄養素組成が睡眠に影響を与え

Keywords: Energy metabolism, Substrate oxidation, Delta power, Polysomnographic, indirect calorimetry

\* 東京聖栄大学健康栄養学部

\*\* 筑波大学大学院スポーツ医学専攻

ると報告する従来の研究において、睡眠中のエネルギー代謝、および酸化基質を測定し報告したものは皆無である。我々は、睡眠ポリグラフィとヒューマン・カロリメータを用いて、高炭水化物食を摂ったあとの SWS が減少する背景に、炭水化物酸化量の増加が引き起こされている現象を明らかにした<sup>8)</sup>。本研究では、その際に測定した睡眠時脳波に対して、臨床検査技師が目視によって睡眠ステージを判定する Rechtschaffen & Kales<sup>9)</sup>ではなく、脳の活動を客観的に評価することが可能な周波数解析を用いて分析した。本論文は、睡眠ポリグラフィとヒューマン・カロリメータを用いて、夕食の介入による睡眠時の酸化基質の変化が脳活動に及ぼす影響、特に深い睡眠を示す生理学的マーカーである delta パワー<sup>10)</sup>への影響を検討した。

## 実験方法

### 1. 被験者

本研究は筑波大学大学院人間総合科学研究科研究倫理委員会の承認を受け、また全ての被験者に研究の目的・手順を詳細に説明し、参加の同意を得て実施した。測定は 20 歳代から 30 歳代の健康な男性 10 名の協力を得て行った。被験者の身体特性は、年齢：24.6 ± 0.7 歳、身長：172.9 ± 1.3 cm、体重：67.6 ± 2.3 kg、体脂肪：17.4 ± 1.1%であり、喫煙者、服薬者、正常な睡眠が取れない者は被験者から除外した。ヒューマン・カロリメータ在室中の 0 : 00 から 8 : 00 まで 480 分間のデータ解析を行った。

### 2. 実験プロトコール

睡眠環境に適応させる目的で被験者には、睡眠ポリグラフィを装着しヒューマン・カロリメータにて予備宿

泊を実施した。全ての被験者に通常の睡眠がとれたことを確認したうえ本試験を行った。2 度の本試験は数日 (5 日・18 日) の期間を空けてクロスオーバーデザインで実施し、試験間には睡眠習慣を変えないこと、過度なアルコールやカフェインの摂取、運動は避けるよう被験者に指示した。本試験の前日、および当日は、アクチグラフと活動日誌に記録をすることによって 2 試行の活動量が同等となるよう調節した。本試験当日には、被験者は規定した朝食 (8 時)、昼食 (12 時) を摂取し、試験食 (高炭水化物食 : HCD または低炭水化物食 : LCD) を夕食として 20 時に摂取した。睡眠ポリグラフィを装着したあと、ヒューマン・カロリメータに入室し、23 時 40 分から安静時代謝を測定した。測定後はそのままベッドに仰向けで過ごし、24 時に消灯した。エネルギー代謝と脳波の測定は、翌朝の 8 時まで行った。

### 3. 規定食と試験食

被験者の規定食は、日本人の食事摂取基準に基づき各個人に適当なエネルギー量を設定した<sup>11)</sup>。本試験日は睡眠の約 5 時間前から研究室にて活動制限を行うため、身体活動レベルは 1.5 とし、総エネルギー量に対する割合は朝食では 13% (たんぱく質)、19% (脂質)、63% (炭水化物)、昼食では 15% (たんぱく質)、24% (脂質)、60% (炭水化物) とした。試験食 (HCD または LCD) については Table 1 に示した。

### 4. 測定項目

#### 4.1 脳波

睡眠は睡眠ポリグラフィ (Alice 5, Philips Respironics, 東京) を用いて測定した。本装置は、脳波、生体電気現象信号や生体物理現象信号など電極やセンサから検出され

Table 1. Experiment diets

Menu	High-carbohydrate dinner (HCD)				Low-carbohydrate dinner (LCD)			
	Energy (kcal)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrate (g)	Energy (kcal)	Protein (g)	Fat (g)	Carbohydrate (g)
Boiled rice	453	6.3	1.2	104.1				
Bread	158	4.8	2.2	29.8	163	5.1	9.3	14.7
Bean-starch vermicelli	98	1.9	0.6	21.3				
Cracker					30	0.8	1.3	3.6
Dairy products	88	6.2	5.0	4.3	577	13.5	56.1	4.4
Total	798	19.2	9.0	159.5	770	19.4	66.7	22.7
PFC (%)		10	10	80		10	78	12



た生体信号、外部装置からのアナログ信号またはデジタル信号などの生体情報を同時に連続して記録する睡眠ポリグラフシステムである<sup>12)</sup>。被験者は脳電図(C3/A2, C4/A1, O1/A2, O2/A1)、眼電図、おとがい筋電図と心電図を装着し、サンプリング周波数 200Hz で記録を行った。得られたデータは、1 名の臨床検査技師によって睡眠深度の判定(R&K)を行い、NREM 睡眠の開始から REM 睡眠の消失までを 1 周期とした<sup>13)</sup>。また、客観的なデータを得るため、得られたデータは 5 秒毎に分割し、各時系列から直線成分を除き、ハニング窓関数を当てはめデータの平滑化を行ったのち、周波数分解能は 0.2Hz でスペクトル解析を行い、30 秒毎の平均スペクトルを計算した。周波数領域は、delta(0.75-4.00Hz)、theta(4.10-8.00Hz)、alpha(8.10-12.00Hz)、sigma(12.10-14.00Hz)、beta(14.10-30.00Hz)の 5 帯域に分類し、我々は主に delta パワーを解析するために頭頂部脳波 (C3-A2)からの脳波をデータとして使用した<sup>12)</sup>。

#### 4.2 エネルギー代謝

ヒューマン・カロリメータ(富士医科産業株式会社、FHC-15S)はヒトのエネルギー代謝を間接熱量測定、つまり酸素摂取量と二酸化炭素産生量から測定する装置の一種で、密閉された室内(2.00 × 3.45 × 2.10m)には必要最低限の設備(トイレ、洗面台、ベッド、机、電話、テレビ機能のついたパーソナルコンピューター等)が備えられている。ヒューマン・カロリメータの最大の特徴は、呼吸採取のためにマスク等の装着が不要のため、普段の生活状態で長時間にわたりエネルギー代謝の測定が可能なことである。24 時間以上の測定、食事期間や睡眠期間の測定を行うには適した測定方法である。

本装置は pull タイプのカロリメータで、室内の空気はファンで十分に混合された後に一定濃度(80L/分)で室外に排気される一方、それを補う量の外気が一定状態(25℃、湿度 55%)に調整された後に室内に供給される。排気速度は質量流量制御装置(CMQ02、山武社、東京)で制御され、室内より排出される空気中のガス濃度をオンラインのプロセス質量分析計(VG Prima deltaB、Thermo Electron 社、英国)で 15 秒毎に測定した。消費した O<sub>2</sub> (VO<sub>2</sub>)と産生した CO<sub>2</sub> (VCO<sub>2</sub>)の各値は、ガス分析に伴うノイズ除去精度の高い deconvolution 法を用い算出した<sup>14)</sup>。栄養素の酸化とエネルギー消費量への変換は、VO<sub>2</sub>, VCO<sub>2</sub> そして起床後に採取した尿中窒素排泄量(N) から算出した<sup>15)</sup>。たんぱく質酸化の指標となる

N 割合は、エネルギー代謝測定を行っている間一定であったと仮定した。

$$\text{炭水化物酸化量(g/min)} = 4.55 \dot{V}O_2 \text{ (L/min)} - 3.21 \dot{V}O_2 \text{ (L/min)} - 2.87 \dot{N} \text{ (g/min)}$$

$$\text{脂質酸化量 (g/min)} = 1.67 \dot{V}O_2 \text{ (L/min)} - 1.67 \dot{V}O_2 \text{ (L/min)} - 1.92 \dot{N} \text{ (g/min)}$$

$$\text{たんぱく質酸化量 (g/min)} = 6.25 \dot{N} \text{ (g/min)}$$

総エネルギー消費量は、炭水化物、脂質、たんぱく質の酸化量から推定することが可能である。エネルギー消費量への変換は、たんぱく質 4.1kcal/g(25.625kcal/尿中窒素量 1g)、炭水化物 3.74kcal/g、脂質 9.50kcal/g とし て算出した<sup>15)</sup>。

#### 5. 統計処理

各測定項目の値は平均値±標準誤差(Mean±SEM)で示し、有意差は  $p < 0.05$  とした。統計処理には SPSS(SPSS Ver19、エスピーエスエス株式会社、東京)を用いた。各睡眠周期(第一、第二、第三周期)における値は被験者ごとに解析を行った。睡眠期間全体における全ての睡眠パラメーターの比較には Paired t-test を用い統計処理を行った。睡眠周期ごとにおけるパワースペクトルの比較には、Repeated measures two-way analysis of variance (ANOVA)を用い統計処理を行った。食事内容の違いによる主効果に有意な差が見られた項目は、各時点での対応のあるデータを単純主効果の検定により比較検討し、有意な差がみられる場合には Bonferroni の方法を用いて検討した。

### 結 果

#### 1. 睡眠時エネルギー代謝、Delta パワーおよび睡眠ステージの経時変化

代表 1 例における睡眠時エネルギー代謝、delta パワーおよび睡眠ステージの経時変化を Figure 1.に示した。エネルギー消費量は 2 群間で差は観察されなかった、しかし酸化基質は夕食の栄養素組成の違いによる影響を観察した。HFD 群と比較し、HCD 群では炭水化物酸化量が増加、脂質酸化量が減少し、特に睡眠前半にその差は大きく観察された。睡眠の開始から REM 睡眠の終了までを 1 区切りとした睡眠周期は夜間に 4 周期観察され、delta パワーおよび SWS は第一周期にて最も多く観察された。

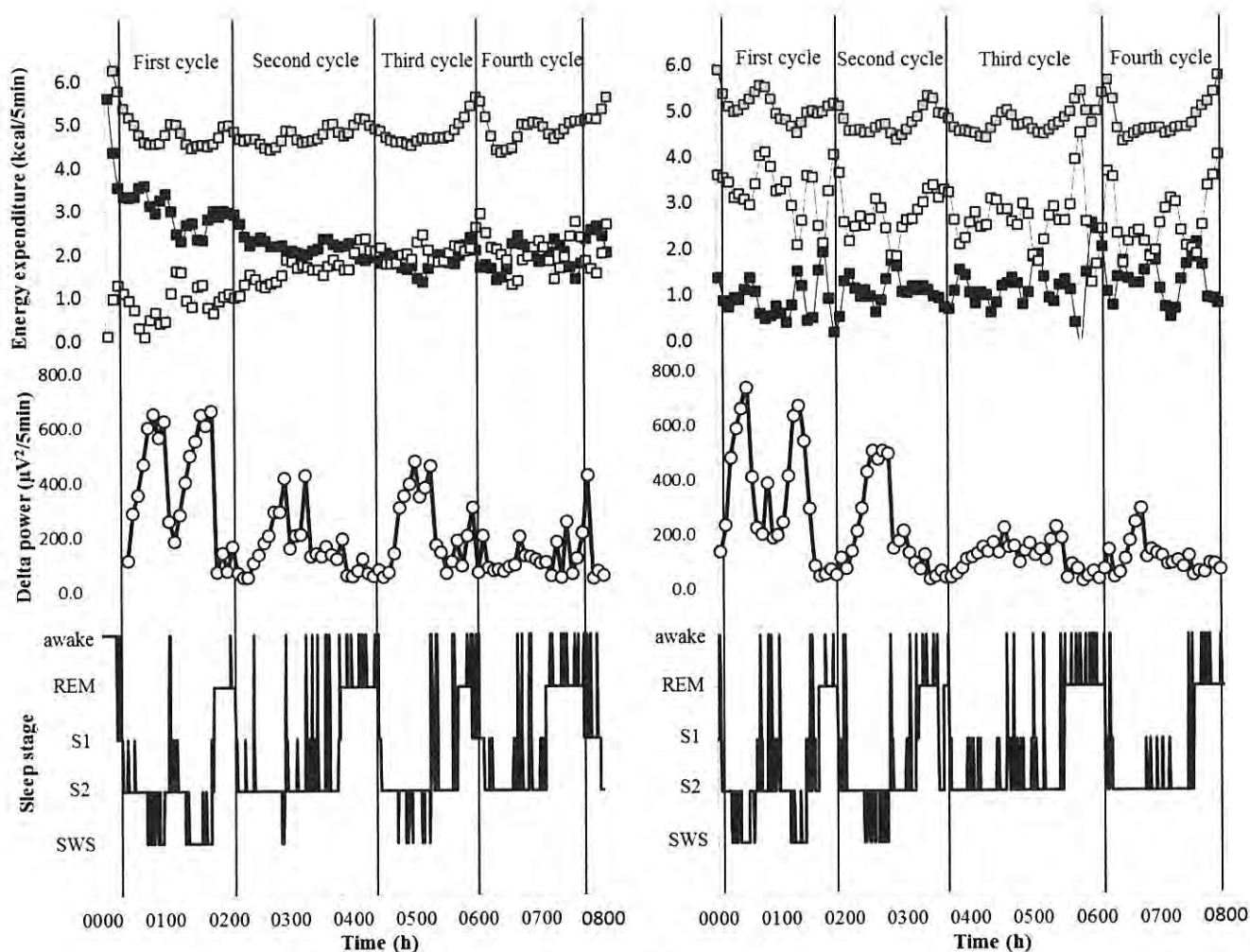


Figure 1. Changes in energy metabolism and sleep stages during one night for one subject. Results in HCD condition were shown in the left panel and those in LCD condition were shown in the right panel. Energy expenditure (■), carbohydrate oxidation (■) and fat oxidation (□) were shown in the top panel. Delta power (○) of EEG are shown in the middle panel. These plots are means at every 5min. Sleep stage (awake, REM, sleep stage 1-2 and SWS) were shown in the bottom panel. First, second, third, fourth means first sleep cycle, second sleep cycle, third sleep cycle, fourth sleep cycle, respectively.

## 2. 睡眠パラメータ、および睡眠周期ごとのパワースペクトル

睡眠の各パラメータは Table2、Table3 に示した。睡眠期間全体における比較では、全てのパラメータにおいて 2 群間に差は観察されなかった。睡眠周期ごとにおいては、LCD 群と比較し HCD 群では第一周期の delta パワーは有意に減少したが、第二、第三周期に差は観察されなかった。第四周期においては、被験者によっては観察されないケースも存在したため、グラフからは除外した。Theta、alpha、sigma、beta パワーにおいては、全ての睡眠周期に 2 群間の差は観察されなかった。

## 考 察

本研究では、LCD 摂取と比較し HCD 摂取によって睡眠の第一周期の間に delta パワーが減少することを示した。ヒトを対象とした介入研究において、夕食の栄養素組成が睡眠の第一周期の delta パワーに影響を与える事を明らかにした初めての研究である。

我々は以前に、LCD 摂取と比較し HCD 摂取によって睡眠の第一周期の間に SWS が減少することを示した<sup>8)</sup>。Rechtschaffen & Kales による睡眠深度の判定では、判定者が異なると一致率が 80%程度になると言われており、正確な判定には熟練者が一人で行う必要がある。その問題点に関しての具体例を挙げると、判定者によって

Table 2. Sleep parameter during the whole sleep period

	High-carbohydrate dinner (HCD)	Low-carbohydrate dinner (LCD)	Pvalue
Time in bed (min)	480	480	
Total sleep time (min)	443.0 ± 7.9	455.8 ± 2.1	NS
Sleep efficiency (%)	92.3 ± 1.7	95.0 ± 0.4	NS
First sleep cycle time (min)	119.7 ± 13.4	127.4 ± 13.1	NS
Second sleep cycle time (min)	118.9 ± 8.6	114.6 ± 10.1	NS
Third sleep cycle time (min)	109.9 ± 6.8	116.3 ± 6.8	NS
Fourth sleep cycle time (min)	104.5 ± 15.9	82.4 ± 17.3	NS

Fourth cycle was shown in eight subjects, because fourth cycle didn't appear in two subjects.

NS: not significant.

Table 3. Results of whole sleep EEG power spectral analysis in HCD and LCD

EEG Frequency	High-carbohydrate dinner (HCD), %	Low-carbohydrate dinner (LCD), %	Pvalue
delta(0.75-4.0 Hz)	72.2 ± 5.0	76.5 ± 1.2	NS
theta(4.1-8.0 Hz)	9.8 ± 1.1	9.9 ± 0.6	NS
alpha(8.1-12.0 Hz)	5.2 ± 0.6	5.0 ± 0.5	NS
sigma(12.10-14.00 Hz)	2.2 ± 0.3	2.3 ± 0.2	NS
beta(14.10-30.00 Hz)	10.6 ± 6.0	6.3 ± 1.0	NS

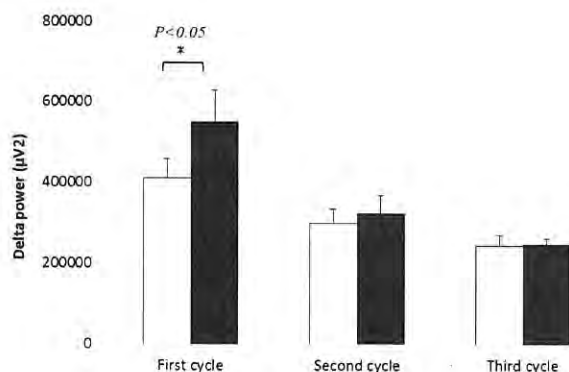
Results of power spectral analyses are summarized as the percent age of power within a specified frequency range as a proportion to the total power in the respective epoch of sleep.

NS: not significant.

睡眠ステージ2と判断するかステージ3と判断するかにより、睡眠の質として最も重要視されている SWS 出現量は大きく異なる。周波数解析を行う場合、特定の周波数を決めて一律に解析を行うため、睡眠の質を評価する際により客観的な指標を得ることが可能である。そのため本研究では周波数解析による delta パワーに注目し解析を行った。

睡眠の第一周期で観察された delta パワーの出現量の違いは、エネルギー代謝と関連があるかもしれない。我々は、高炭水化物、または低炭水化物の夕食の介入が、睡眠の第一周期、第二周期までエネルギー酸化基質に影響を与えることを明らかにしている<sup>8)</sup>。また、我々は睡眠中の炭水化物酸化量は、REM>ステージ 1/2>SWSと、睡眠ステージによって異なっていることも報告している<sup>10)</sup>。炭水化物酸化量と睡眠ステージとの間の相関は、この2つのパラメーターの関連性を必ずしも意味しているわけではないが、炭水化物酸化の増加が SWS を抑制する可能性を示す。この仮説と一致して、通常食(炭水化物:72%)と比較し超低炭水化物食(炭水化物:1%以下)を摂取したあとの睡眠では、SWS が増加し REM 睡眠が減少した<sup>7)</sup>。一方で、脂質酸化量の増加が SWS を増加させたという可能性もある。高脂肪の飼料を与えたラット

Figure 2. Delta power of EEG. Mean values ± SE of delta power for HCD (□) and LCD (■) condition were shown in the panel. Statistical analyses were performed on data every sleep cycles by repeated measures two-way ANOVA, followed by Bonferroni post hoc tests. \*p<0.05





の NREM 睡眠は増加すると報告されている<sup>17)</sup>。ガチョウやヒトを対象とした研究では、絶食させることによって SWS が増加することを示した<sup>18,19)</sup>。この背景には、大部分の酸化基質が体脂肪由来に切り替わることに伴い、SWS が増加し基礎代謝を低下させようという生理学的反応があると考察されている。また、脂質酸化量の増大が NREM 睡眠を増加させる可能性を示す生体内機構として、血漿ケトン体量の増加がある。マウスによる研究において、血漿中のケトン体比（アセト酢酸/βヒドロキシ酪酸）の増加が、NREM 睡眠期間の delta パワーを増加させると報告された<sup>20)</sup>。本研究では血漿ケトン体濃度を測定していないが、LCD を摂取したあとに脂肪酸のβ酸化が亢進し、ケトン体産生が増加していたことは予測される<sup>21)</sup>。我々の研究デザインでは、観察された結果が炭水化物、脂質のどちらの摂取による影響であるか断定することはできないが、試験食摂取による酸化基質の違いが睡眠の深さに影響している可能性はありそうである。

睡眠の前半である第一周期に深い眠りが多く出現することは、睡眠の主観的満足感を高め日中の眠気を抑える効果があり<sup>22)</sup>、成長ホルモンの分泌も促す<sup>23)</sup>。成長ホルモンの分泌低下は、内臓脂肪の増加やインスリン抵抗性を含む心血管障害の危険を引き起こす<sup>24)</sup>。加えて、睡眠不足はうつ病とも関連しており、不眠による経済損失は甚大なものであると報告されている<sup>25)</sup>。日本人成人の約 20%は睡眠状態に不満をもっており<sup>26)</sup>、就寝前の食事の栄養素組成に介入を行うことによって睡眠の第一周期の深い睡眠を増加させることは、主観的な睡眠の質を改善し、疫学研究で報告される睡眠時間減少による心血管障害のリスク増加を防ぐことに繋がるかもしれない。

本研究では健康な若年男性のみを対象とし実験を実施した。睡眠は加齢過程により量的にも質的にも変化していくこと<sup>27)</sup>や、食後の生理学的な応答は男女で異なること<sup>28)</sup>も報告されているため、他の年代・性別の被験者での検討も今後必要である。食事と睡眠の関連については、栄養素の“質”や“介入期間”の検討は今後必要である。本研究では 3 大栄養素の量に介入を行い、高炭水化物食と低炭水化物食にて検討を行ったが、栄養素の“質”については検討していない。同等の割合の脂肪食を摂取しても、脂肪酸組成の差異が生理反応に影響を与えることは分かっており、安静時代謝や食後誘発性産熱、脂質酸化量に違いが観察されている<sup>29)</sup>。さらに、一価不飽和脂肪酸の摂取は飽和脂肪酸の摂取が引き起こす脳の活性低下を防ぐという報告もされている<sup>30)</sup>。これらの先行研

究より、同じ“量”の脂質を摂取したとしても、“質”の違いによって睡眠にも違いが現れる可能性があるが、我々の知る限りその影響について検討した研究は存在しない。また、本研究では 1 回の食事介入による影響のみを検討した。近年、炭水化物を少なく制限することが肥満予防に繋がるという考えが注目されているが、身体の生理機能に与える影響についての検証は少ない。今後は夕食のみの介入ではなく、長期間の低炭水化物食が睡眠に与える影響についても検討する必要がある。

## 要 約

睡眠前の食事と睡眠の深さには関連があり、睡眠中の酸化基質が影響を与えている可能性が報告されている。本研究では高炭水化物食(HCD)、または低炭水化物食(LCD)が睡眠時脳波のスペクトルパワーに影響を与えるか検討した。LCD 群と比較し HCD 群では、睡眠の第一周期の delta パワーが有意に減少した。睡眠の前半の深い眠りは質の高い睡眠の指標とされているため、本研究により高炭水化物の夕食が睡眠の質を低下させる可能性が、周波数解析の結果からも示唆された。

## 謝 辞

本研究は、平成 25 年度東京聖栄大学特別研究費の助成を受けました。深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) McGinty DJ, Beaum EK: Sleep and Breathing. In: Saunders NA, Sullivan CE, editors. Lung biology in health and disease, vol. 21. New York, Marcel Dekker, 1-89 (1984)
- 2) Parish JM: Sleep-related problems in common medical conditions. Chest, 135, 563-572 (2009)
- 3) Spiegel K, Knutson K, Leproult R, Tasali E, Van Cauter E: Sleep loss: a novel risk factor for insulin resistance and Type 2 diabetes. J Appl Physiol, 99, 2008-2019 (2005)
- 4) Gangwisch JE, Heymsfield SB, Boden-Albala B, Buijs RM, Kreier F, Pickering TG, Rundle AG, Zammit GK, Malaspina D: Short sleep duration as a risk factor for hypertension: analyses of the first National Health and Nutrition Examination Survey. Hypertension, 47, 833-839 (2006)
- 5) Tasali E, Leproult R, Ehrmann DA, Van Cauter

- E: Slow-wave sleep and the risk of type 2 diabetes in humans. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 105, 1044-1049 (2008)
- 6) Phillips F, Chen CN, Crisp AH, Koval J, McGuinness B, Kalucy RS, Kalucy EC, Lacey JH: Isocaloric diet changes and electroencephalographic sleep. *Lancet*, 2, 723-725 (1975)
  - 7) Afaghi A, O'Connor HCDhow CM: Acute effects of the very low carbohydrate diet on sleep indices. *Nutr Neurosci*, 11, 146-154 (2008)
  - 8) Yajima K, Seya T, Iwayama K, Hibi M, Hari S, Nakashima Y, Ogata H, Omi N, Satoh M, Tokuyama K: Effects of nutrient composition of dinner on sleep architecture and energy metabolism during sleep. *J Nutr Sci Vitaminol*, 60, 114-121 (2014)
  - 9) Rechtschaffen A, Kales A: A manual of standardized terminology, techniques and scoring system for sleep stages of human subjects. Washington DC: US Government Printing Office (1968)
  - 10) Borbély AA: From slow waves to sleep homeostasis: new perspectives. *Arch Ital Biol*, 139, 53-61 (2001)
  - 11) 厚生労働省: 日本人の食事摂取基準(2010 年版), 第一出版 (2009)
  - 12) Zhang L, Samet J, Caffo B, Bankman I, Punjabi NM: Power spectral analysis of EEG activity during sleep in cigarette smokers. *Chest*, 133, 427-432 (2008)
  - 13) Schulz H, Dirlich G, Balteskonis S, Zulley J: The REM-NREM sleep cycle: renewal process or periodically driven process? *Sleep*, 2, 319-328 (1980)
  - 14) Tokuyama K, Ogata H, Katayose Y, Satoh M: Algorithm for transient response of whole body indirect calorimeter: deconvolution with a regularization parameter. *J Appl Physiol*, 106, 640-650 (2009)
  - 15) Ferrannini E: The theoretical basis of indirect calorimetry: a review. *Metabolism*, 37, 287-301 (1988)
  - 16) Katayose Y, Tasaki M, Ogata H, Nakata Y, Tokuyama K, Satoh M: Metabolic rate and fuel utilization during sleep assessed by whole-body indirect calorimetry. *Metabolism*, 58, 920-926 (2009)
  - 17) Jenkins JB, Omori T, Guan Z, Vgontzas AN, Bixler EO, Fang J: Sleep is increased in mice with obesity induced by high-fat food. *Physiol Behav*, 87, 255-262 (2006)
  - 18) Dewasmes G, Cohen-Adad F, Koubi H, Le Maho Y: Sleep changes in long-term fasting geese in relation to lipid and protein metabolism. *Am J Physiol*, 247, 663-671 (1984)
  - 19) MacFadyen UM, Oswald I, Lewis SA: Starvation and human slow-wave sleep. *J Appl Physiol*, 35, 391-394 (1973)
  - 20) Chikahisa S, Tominaga K, Kawai T, Kitaoka K, Oishi K, Ishida N, Rokutan K, Séi H: Bezafibrate, a peroxisome proliferator-activated receptors agonist, decreases body temperature and enhances electroencephalogram delta-oscillation during sleep in mice. *Endocrinology*, 149, 5262-5271 (2008)
  - 21) Runyon AM, So TY: The use of ketogenic diet in pediatric patients with epilepsy. *ISRN Pediatr*, 263139, 1-10 (2012)
  - 22) Yoshida H, Ishikawa T, Shiraishi F, Kobayashi T: Effects of the timing of exercise on the night sleep. *Psychiatry Clin Neurosci*, 52, 139-140 (1998)
  - 23) Takahashi Y, Kipnis DM, Daughaday WH: Growth hormone secretion during sleep. *J Clin Invest*, 47, 2079-2090 (1968)
  - 24) Sesmilo G, Biller BM, Llevadot J, Hayden D, Hanson G, Rifai N, Klibanski A: Effects of growth hormone administration on inflammatory and other cardiovascular risk markers in men with growth hormone deficiency. A randomized, controlled clinical trial. *Ann Intern Med*, 133, 111-122 (2000)
  - 25) Kaneita Y, Ohida T, Uchiyama M, Takemura s, Kawahara K, Yokoyama E, Miyake T, Harano S, Suzuki K, Fujita T: The relationship between depression and sleep disturbances: a nationwide

- general population survey. *J Clin Psychiatry*, 67, 196-203 (2006)
- 26) 厚生労働省: 国民健康・栄養の現状—平成 21 年厚生労働省国民健康・栄養調査報告より, 第一出版 (2012)
- 27) Ohayon MM, Carskadon MA, Guilleminault C, Vitiello MV. Sleep: Meta-analysis of quantitative sleep parameters from childhood to old age in healthy individuals: developing normative sleep values across the human lifespan. *Sleep*, 27, 1255-1273 (2004)
- 28) Wells AS, Read NW, Uvnas-Moberg K, Alster P. Influences of fat and carbohydrate on postprandial sleepiness, mood, and hormones. *Physiol Behav*, 61, 679-686 (1997)
- 29) Kien CL, Bunn JY, Tompkins CL, Dumas JA, Crain KI, Ebenstein DB, Koves TR, Muoio DM: Substituting dietary monounsaturated fat for saturated fat is associated with increased daily physical activity and resting energy expenditure and with changes in mood. *Am J Clin Nutr*, 97, 689-697 (2013)
- 30) Sartorius T, Ketterer C, Kullmann S, Balzer M, Rothermund C, Binder S, Hallschmid M, Machann J, Schick F, Somoza V, Preissl H, Fritsche A, Häring HU, Hennige AM: Monounsaturated fatty acids prevent the aversive effects of obesity on locomotion, brain activity, and sleep behavior. *Diabetes*, 61, 1669-1679 (2012)

## 光触媒による農薬の分解特性

大内和美、伏脇裕一

### Degradation Characteristic of Pesticides by Photocatalysis

Kazumi OHUCHI and Yuichi FUSHIWAKI

The degradations of pesticides by photocatalyst were evaluated. The degradation rates of organophosphorus pesticides by photocatalyst were rapid and the degradation proceeded in the short term. It was clearly noticed that the oxon types of fenitrothion and diazinon were formed in the process of their degradation. The degradation rates of oxon types were slower than those of fenitrothion and diazinon, however the degradations of oxon types proceeded in the short term. The degradation rate of isoprothiolane was rapid, on the other hand the degradation of fthalide did not occurred.

Consequently, it would be suggested that pesticides were degraded by photocatalyst. Furthermore, it would be possible to use the photocatalyst for treatment of wastewater containing these pesticides except for fthalide.

(Received April 1, 2007; Accepted May 10, 2007)

#### 緒言

農薬は田畑やゴルフ場に散布されたり、公園・緑地や身近な家庭環境内でも使用されている<sup>1) 2)</sup>。農薬はその種類が多く、開放系で使用され、使用も季節的な偏りがある化学物質は他に例を見ないもので、その環境汚染については十分な配慮がなされるべきである<sup>3)</sup>。

農家においては、水稻の播種前に実施される種子消毒液にフェニトロチオンとイプコナゾールを含む農薬を使用しており、使用後の農薬を含む廃液の処理が必要となっている。現時点ではそのための処理方法は、活性炭を用いた吸着処理が行われているが、処理コストや処理後の活性炭が廃棄物となる等の問題が指摘されている。また、直接農家において簡便で効率的な農薬廃液を処理する技術が確立されていないことも、独自で農薬廃液処理を行うことの妨げとなっている。一方、光触媒を用いた技術は多くの製品に使用されて、省エネ、無公害な技術として社会に役立っている<sup>4)</sup>。例として、トンネル照明、ビルの外壁塗布の汚染防止や空気清浄機、エアコンのフ

ィルターなどにその浄化作用が応用されている<sup>4)</sup>。

そこで、太陽光を利用して、触媒としては酸化チタンを使用した光触媒による農薬の分解除去についての基礎的な研究を行ったところ、若干の知見が得られたので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 使用農薬

水稻種子消毒に大量に使われているフェニトロチオンなど有機リン系農薬で使用量の多いもの、水溶解度が高いため環境中に残存しやすいものを実験に用いる農薬選定条件とした。有機リン系農薬の特徴は P=S 基を持ち、その分解過程において酸化的脱硫反応が起こり中間代謝物としてオキソン体を生成するので、これら有機リン系農薬のオキソン体も選定した<sup>5)</sup>。使用した農薬は、フェニトロチオン、ダイアジノン、イソキサチオン、イソフエンホス、トルクロホスメチル、クロルピリホス、イソプロチオラン、フサライド、フェニトロチオンオキソン、

Keywords: pesticide, titanium oxide, photocatalyst, degradation



イソキサチオンオキソン、ダイアジノンオキソン、トルクロホスメチルオキソン、イソフェンホスオキソンである。

## 2. 試薬

1) 無水硫酸ナトリウムは和光純薬製残留農薬試験用試薬を 500℃、4～5 時間加熱したものを使用した。ジクロロメタンは和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を使用した。アセトンは和光純薬製残留農薬試験用を用いた。

2) 酸化チタンは東京大学先端科学技術研究センターから入手した P25 を使用した。

3) フェニトロチオン、フェニトロチオンオキソン、イソキサチオン、イソキサチオンオキソン、ダイアジノン、ダイアジノンオキソン、イソフェンホス、イソフェンホスオキソン、クロルピリホス、トルクロホスメチル、フサライド、イソプロチオランは、和光純薬製残留農薬試験用を使用した。トルクロホスメチルオキソンは林純薬工業製残留農薬試験用を使用した。

## 3. 器具

照度計：TOPCON 製 UV 照度計(UVRADIOMETER TOPCON UVR-1)、ガスクロマトグラフ：Agilent Technologies 製 6890N 型、インキュベーター：サンヨー製 MIR-252、ガラスセル：パイレックス製特注品、太陽光灯：日立製作所製 GE/HITACHI FL15BL-B JET 15 ワット

## 4. 農薬標準原液の調製

各種農薬の一定量を秤量し、アセトンに溶解して 1000ppm としたものを農薬標準原液とした。

## 5. 農薬の分析方法

農薬はガスクロマトグラフ (FPD-GC,ECD-GC) で分離定量した。

FPD-GC,ECD-GC は以下の条件で行った。

カラム：J&W Scientific 製 HP-5、30m I.D.0.32(mm) Film0.25(μm)

キャリアーガス：He 流量 at 2.0ml/min、オープン温度：

50℃→(20℃/min)→280℃、

注入口温度：220℃

## 6. 光触媒を用いた農薬の分解性試験方法

暗所の条件下で 1ppm になるように調製した農薬標準

溶液をガラス製セル中に 1L 入れ、さらに酸化チタンを 0.01g/L を加えて恒温槽内でスターラーを用いて均一に攪拌した。15 分、30 分、45 分、60 分、90 分、2 時間、3 時間、4 時間、5 時間、6 時間、7 時間、8 時間、24 時間経過後にセル中から試料の一定量を分取し、ジクロロメタン 2mL で抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水し、ジクロロメタンの一定量を FPD-GC 又は ECD-GC で分離定量した。比較対照として酸化チタン無添加の場合についても同様な操作を行った。

## 結果および考察

### 1. 有機リン系農薬の分解による経時変化についての検討

有機リン系農薬の分解による濃度の経時変化を Fig. 1(1)～(6) に示す。

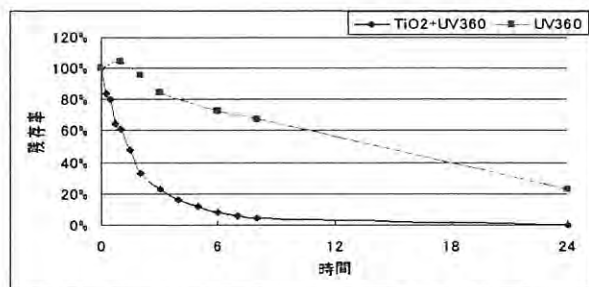


Fig. 1(1) フェニトロチオンの光分解による濃度の経時変化

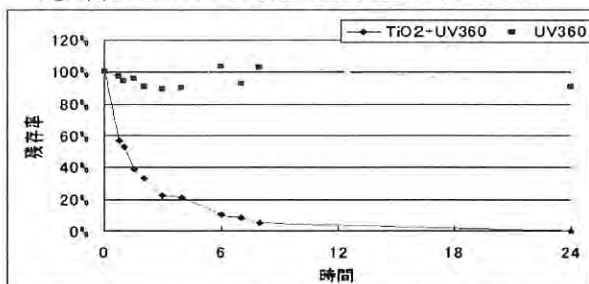


Fig. 1(2) ダイアジノンの光分解による濃度の経時変化

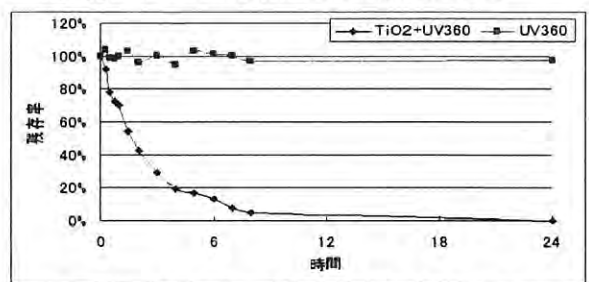


Fig. 1(3) イソキサチオンの光分解による濃度の経時変化

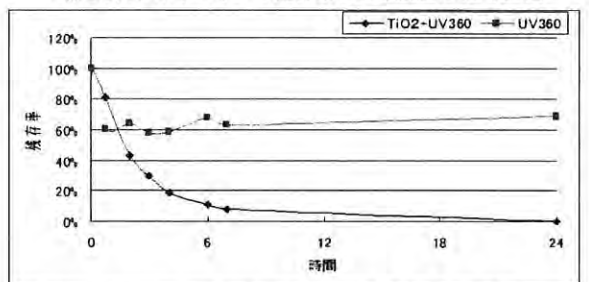


Fig. 1(4) イソフェンホスの光分解による濃度の経時変化

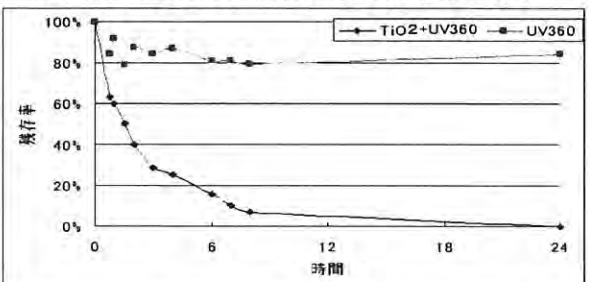


Fig. 1(5) トルクロホスメチルの光分解による濃度の経時変化

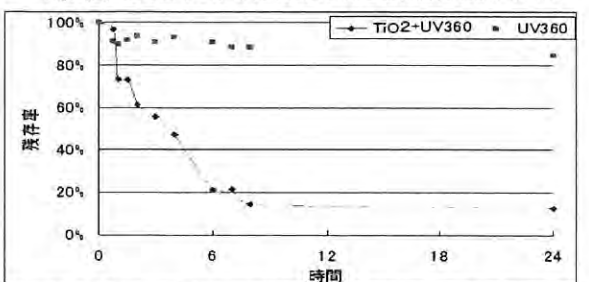


Fig. 1(6) クロルピリホスの光分解による濃度の経時変化

## 1) フェニトロチオン

フェニトロチオンの触媒条件下での分解における半減期は 1.8 時間と有機リン系農薬の中でも最も早い分解速度を示し、光照射後わずか 1 時間で 40% も分解していた。8 時間後にはフェニトロチオンは 4% しか残存しておらず、24 時間後にはフェニトロチオンは検出されていなかった。一方、対照とした光のみでの分解では 4 時間後の残存率が 90% 以上の値を示した。そして 8 時間後の残存率は 68% であった。その後も分解は緩やかに進み、24 時間後には 50% 残存していた。後述するように有機リン系農薬は光のみの分解はなかなか進まなかったが、フェニトロチオンについては 24 時間で約 50% 程進んでおり、フェニトロチオンは触媒無添加下でも比較的光分解を受けやすかった。

## 2) ダイアジノン

ダイアジノンの触媒条件下での分解における半減期は 1.9 時間であった。光照射直後から急激に分解し始め、1.5 時間後には残存率が 65% にまで落ち込んだ。8 時間後には 5% 前後の残存率を示し、24 時間後の残存率は 0% であった。一方、光のみの場合では 24 時間後の残存率は約 96% であり、光のみではほとんど分解は進まなかった。

## 3) イソキサチオン

イソキサチオンの触媒条件下での分解における半減期は 2.0 時間であった。光照射後から 15 分後までに 25% 分解し、8 時間後には残存率が 5% となり、24 時間後には検出されなかった。一方、光のみの場合では 24 時間後の残存率が 91% であり、ほとんど分解は進まなかった。

## 4) イソフェンホス

イソフェンホスの触媒条件下での分解における半減期は 1.8 時間を示し、有機リン系農薬の中ではフェニトロチオンと並んで速い分解を示した。7 時間後には残存率 10% を示し、24 時間後には検出されなかった。一方、光のみの場合ではまったく分解が進まず、8 時間後も残存率 100% を示し、光のみでの分解はしないことが明らかとなった。触媒の有無によって分解に顕著な差がみられ、本実験に用いた有機リン系農薬のうちでもっとも触媒の有効性が大きかった。

## 5) トルクロホスメチル

トルクロホスメチルの触媒条件下での分解における半減期は 2.2 時間であった。8 時間後の残存率は 7% となり 24 時間後には検出されなかった。一方、光のみの場合では 6 時間後残存率 81% で、それ以後分解は進まず

24 時間後の残存率は 80%であった。

#### 6) クロルピリホス

クロルピリホスの触媒条件下での分解における半減期は 2.8 時間であった。8 時間後の残存率は 15%を示し、24 時間後の残存率は 13%であった。一方、光のみの場合でも、光照射直後から 1 時間分解は進むが、その後触媒の有無によって分解速度に大きな差がみられる。光のみの場合の 24 時間後の残存率は 84%であった。

### 2. 有機リン系農薬の分解に伴うオキソン体生成についての検討

フェントロチオンとダイアジノンのオキソン体生成状況を Fig. 2(1)～(2) に示す。本実験では有機リン系農薬の分解に伴いフェントロチオンとダイアジノンについてはオキソン体の生成が認められた。

### 3. 反応速度論的考察

有機リン系農薬の分解については、一次反応速度式で整理して考察することが可能である。分解速度次数一次式の速度式、時間と濃度の関係、半減期、反応速度定数の関係を以下に示す。

分解速度次数一次式

$$\text{速度式} \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1)$$

$$\text{時間と濃度の関係} \quad C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

$$\text{半減期} \quad (t_{1/2}) = \frac{0.693}{k} \quad (3)$$

$$\text{反応速度定数}(k) = \frac{0.693}{t_{1/2}} \quad (\text{時間}^{-1}) \quad (4)$$

一次反応とは、反応速度が反応物の濃度に比例する。反応速度定数(k)は、経時的に反応物の残存濃度を測定し、残存濃度の対数を縦軸に、反応時間を横軸にプロットすると、得られる直線の傾きから求めることができる。半減期は初濃度に無関係であり(3)式から求められる。また反応速度定数(k)は温度、pH、イオン強度、誘電率、緩衝液の成分などにより影響を受け、この値が大きいほど反応速度も速くなる。

片対数をとった有機リン系農薬の光分解による濃度の経時変化を Fig.3 (1)～(6)に示す。

Fig.3(1)～(6)から明らかなように、各種農薬の光分解において、すべての分解反応は分解速度次数一次式に従

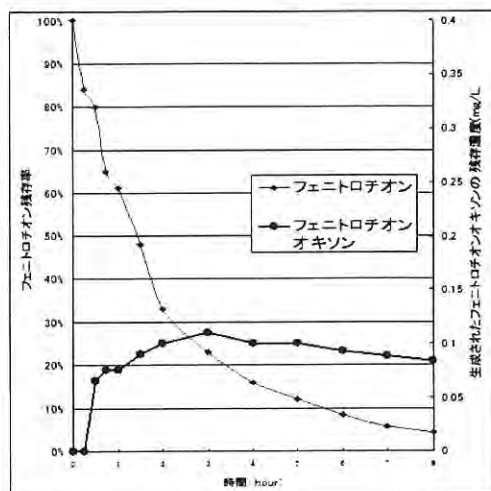


Fig. 2(1)フェントロチオンの光分解によるフェントロチオンオキシンの生成

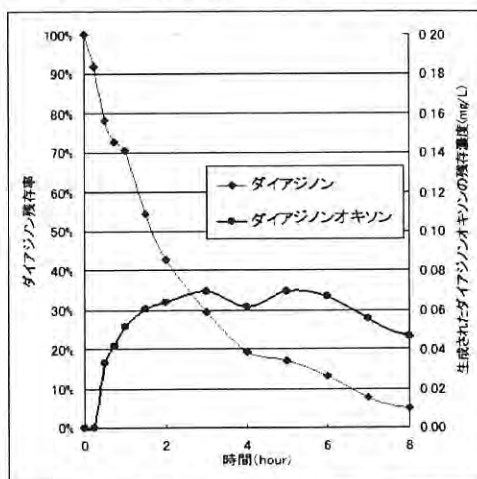


Fig. 2(2)ダイアジノンの光分解によるダイアジノンオキシンの生成

った。残存率のグラフの近似曲線の傾きと式 (2) から分解速度定数 k 値を求めた。有機リン系農薬の分解速度定数 k 値をまとめたものを Table.1 に示す。

Table.1 から、フェントロチオンは  $k=0.39$  の値を示し、今回検討した有機リン農薬の中で最も分解速度が早かった。しかし、有機リン系農薬の分解速度定数は約 0.3 とほぼ類似した値を示した。また、触媒の有無によって分解速度定数 k 値の差が大きい順にイソフェンホス > フェントロチオン > ダイアジノン > イソキサチオン > トルクロホスメチル > クロルピリホスであった。触媒の有無による分解速度定数 k 値の差が大きいということは触媒の有効性が大きいと考えられる。従って、今回検討した有機リン系農薬のうちでは、触媒の有効性が大きかったのはイソフェンホスであることが明らかとなった。

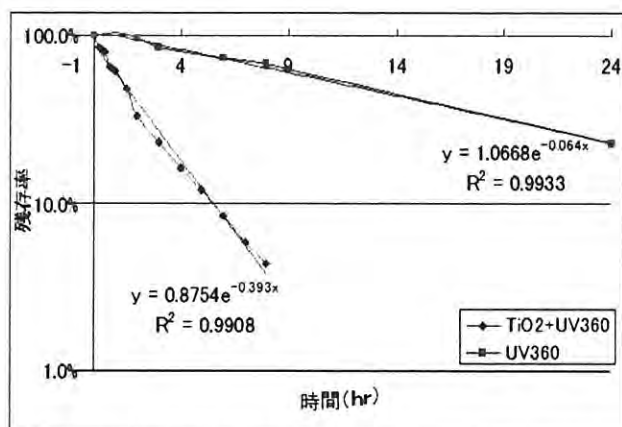


Fig. 3(1)対数表示によるフェントロチオンの光分解による濃度の経時変化

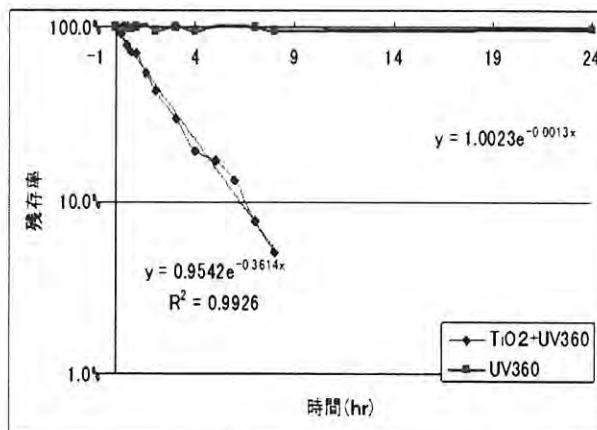


Fig. 3(2)対数表示によるダイアジノンの光分解による濃度の経時変化

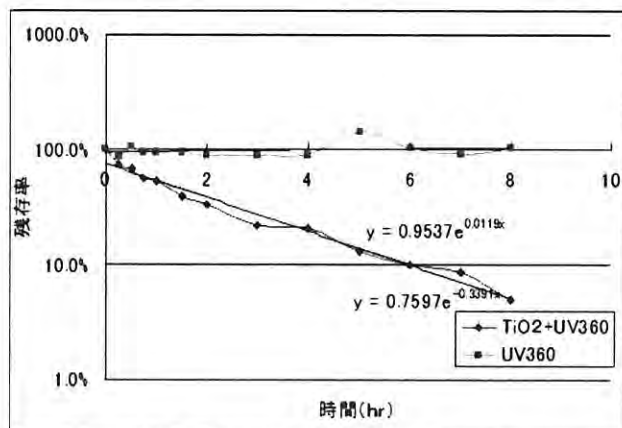


Fig. 3(3)対数表示によるイソキサチオンの光分解による濃度の経時変化

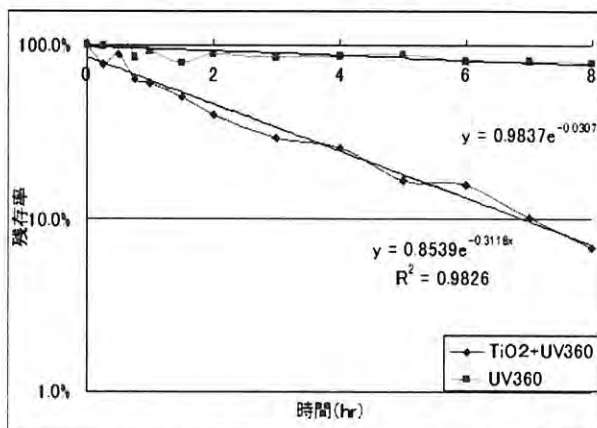


Fig. 3(4)対数表示によるイソフェンホスの光分解による濃度の経時変化

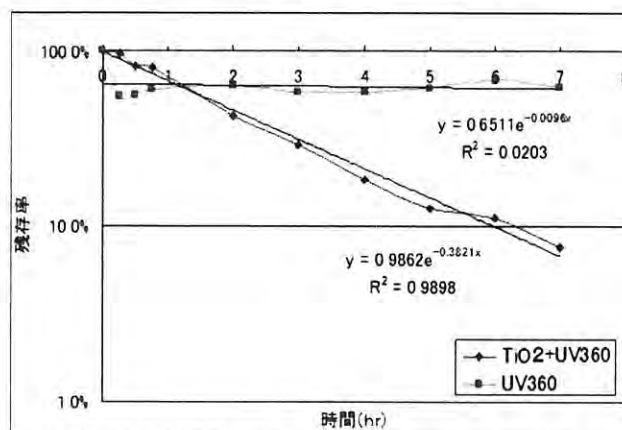


Fig. 3(5)対数表示によるトルクロホスメチルの光分解による濃度の経時変化

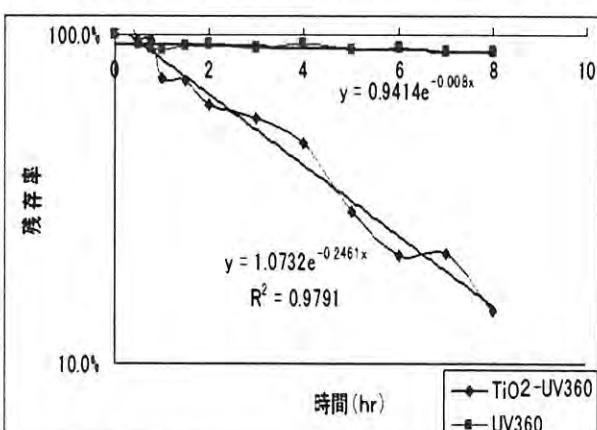


Fig. 3(6)対数表示によるクロルピリホスの光分解による濃度の経時変化

Table 1 有機リン系農薬の光分解による分解速度定数と半減期

	触媒あり	光のみ	差	半減期(hr)	
				触媒あり	光のみ
フェントロチオン	0.39	0.031	0.36	1.8	22
ダイアジノン	0.36	0.013	0.35	1.9	53
イソキサチオン	0.34	0.012	0.33	2	58
トルクロホスメチル	0.31	0.031	0.28	2.2	23
イソフェンホス	0.38	0.002	0.38	1.8	347
クロルピリホス	0.25	0.008	0.24	2.8	87



#### 4. 有機リン系農薬オキシソンの分解による経時変化についての検討

有機リン系農薬オキシソンの光分解による濃度の経時変化を Fig.4(1)~(5) に示す。

##### 1) フェニトロチオンオキシソンの分解

フェニトロチオンオキシソンの触媒条件下での分解における半減期は 5.3 時間であり、8 時間後の残存率は 37% であった。24 時間後には 3.6% の残存率を示した。一方、光のみではほとんど分解せず、24 時間後の残存率は 82% であった。

##### 2) ダイアジノンオキシソンの分解

ダイアジノンオキシソンの触媒条件下での分解における半減期は 6.2 時間であり、触媒の有無にかかわらず 4 時間後まで両者とも類似の分解率を示した。その後両者の分解には開きが生じ、24 時間後には光のみでは分解が進まず残存率が 44% に対し、触媒条件下での残存率は 3% と残存率に大きな差が生じた。

##### 3) イソキサチオンオキシソンの分解

イソキサチオンオキシソンの触媒条件下での分解における半減期は 4.3 時間であり、8 時間後の残存率は 14% を示し、24 時間後は検出されなかった。一方、光のみでは 8 時間後の残存率は 88% を示し、24 時間後も分解は進まなかった。

##### 4) トルクロホスメチルオキシソンの分解

トルクロホスメチルオキシソンの触媒条件下での分解における半減期は 2.4 時間であり、8 時間後に 17% の残存率を示し、24 時間後には検出されなかった。一方、光のみの場合では 24 時間後も 100% の残存率がみられ、まったく分解が進まなかった。

##### 5) イソフェンホスオキシソンの分解

イソフェンホスオキシソンの触媒条件下での分解における半減期は 7 時間であり、24 時間後の残存率 7% であった。一方、光のみの場合では 1.5 時間後には 91% の残存率を示したが、その後は分解が進まず、24 時間後の残存率は 91% であった。

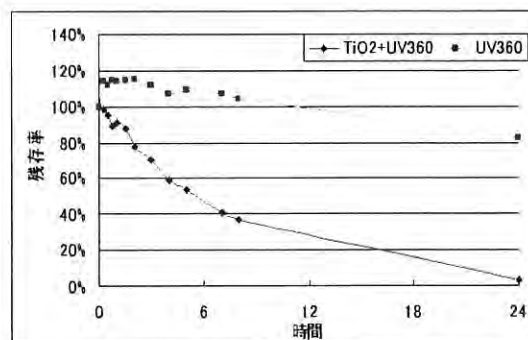


Fig.4(1) フェニトロチオンオキシソンの光分解による濃度の経時変化

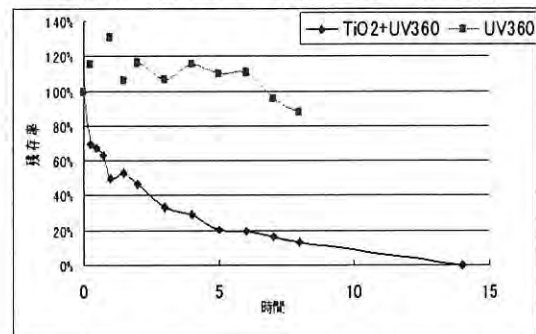


Fig. 4(2) ダイアジノンオキシソンの光分解による濃度の経時変化

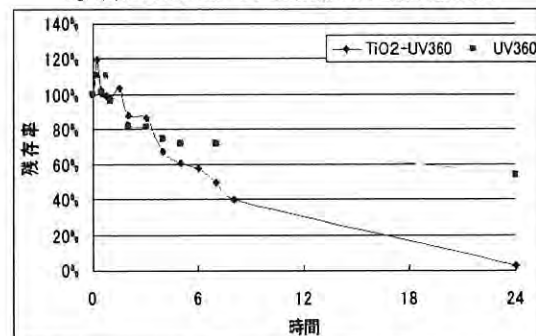


Fig.4(3) イソキサチオンオキシソンの光分解による濃度の経時変化

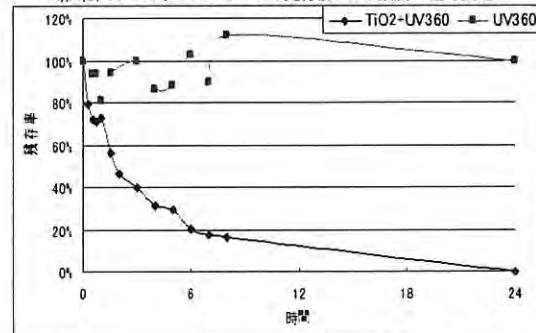


Fig. 4(4) トルクロホスメチルオキシソンの光分解による濃度の経時変化

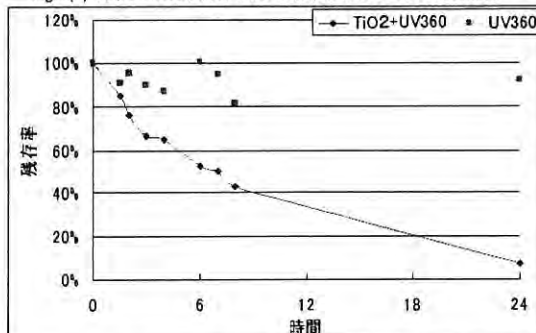


Fig. 4(5) イソフェンホスオキシソンの光分解による濃度の経時変化

## 5. 有機リン系農薬オキシソンの分解速度定数についての検討

片対数をとった有機リン系農薬オキシソンの光分解による濃度の経時変化を Fig.5(1)～(5)に、有機リン系農薬オキシソンの分解速度定数および半減期をまとめたものを Table.2 に示す。

有機リン系農薬オキシソンの分解速度定数は  $k=0.1\sim 0.16$  を示し、トルクロホスメチル以外は類似した分解速度定数を示したが、トルクロホスメチルが  $k=0.3$  と突出している理由の解明については今後の課題としたい。

## 6. その他の農薬の分解による経時変化についての検討

その他の農薬の光分解による濃度の経時変化を以下 Fig.6(1)～(2)に示す。

### 1) イソプロチオラン

イソプロチオランは触媒条件下での分解は早く半減期は1時間であった。その後さらに分解が進み4時間後には検出されなかった。一方、光のみの分解では4時間後でも95%以上の残存率であり、8時間後の残存率は約82%であった。さらに24時間後も分解は進まず80%以上の残存率を示した。

### 2) フサライド

フサライドは触媒条件の有無に関わらず分解されなかった。このことからフサライドにおける触媒の効果は認められないと考えられる。

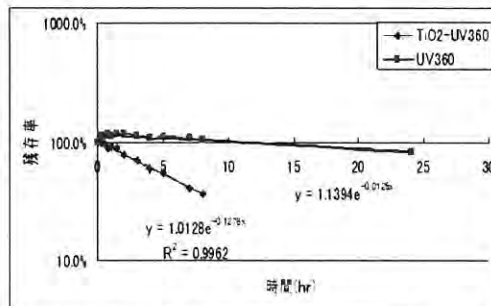


Fig.5(1)対数表示によるフェニトロチオンオキシソンの光分解による濃度の経時変化

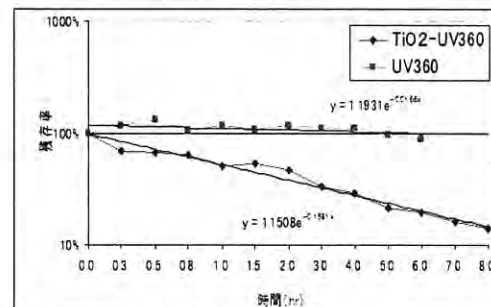


Fig.5(2)対数表示によるダイアジノオキシソンの光分解による濃度の経時変化

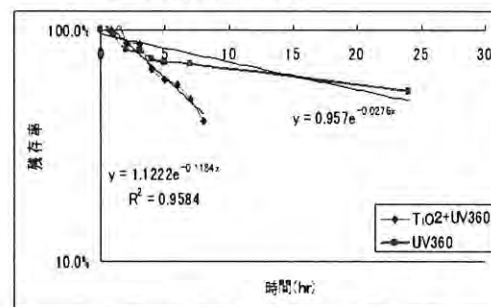


Fig.5(3)対数表示によるインキサチオンオキシソンの光分解による濃度の経時変化

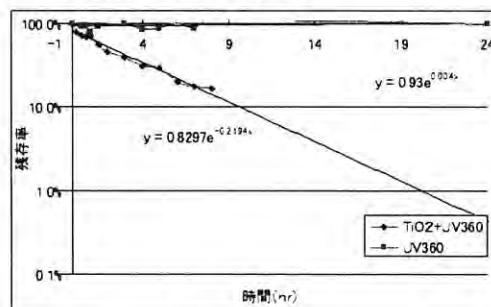


Fig.5(4)対数表示によるトルクロホスメチルオキシソンの光分解による濃度の経時変化

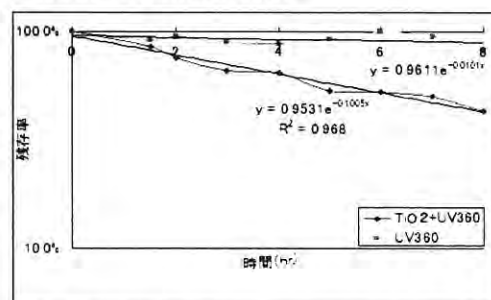


Fig.5(5)対数表示によるインフェンホスオキシソンの光分解による濃度の経時変化

Table 2 有機リン系農薬オキソン体の光分解による分解速度定数と半減期

	触媒あり	光のみ	差	半減期(hr)	
				触媒あり	光のみ
フェニトロチオンオキソン	0.13	0.013	0.12	5.3	53
ダイアジノンオキソン	0.11	0.028	0.08	6.2	25
イソキサチオンオキソン	0.16	0.014	0.14	4.3	50
トルクロホスメチルオキソン	0.29	0.01	0.28	2.4	72
イソフェンホスオキソン	0.1	0.01	0.09	6.9	69

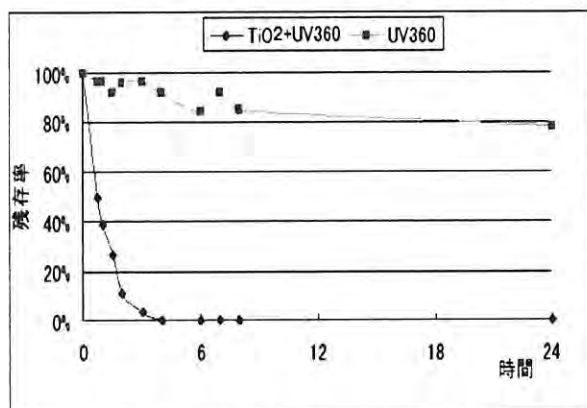


Fig. 6(1) イソプロチオランの光分解による濃度の経時変化

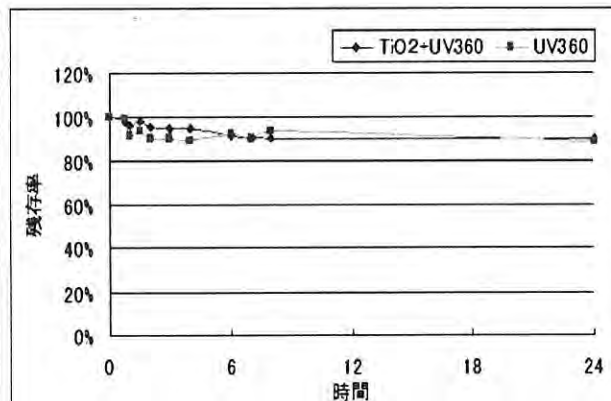


Fig. 6(2) フサライドの光分解による濃度の経時変化

## 7. その他の農薬の分解速度定数についての検討

片対数をとったその他の農薬の光分解による濃度の経時変化を Fig.7(1)～(2)に、分解速度定数と半減期を Table.3 に示す。イソプロチオランは触媒ありでの分解速度定数は $k=1.18$ であったが光のみでは $k=0.015$ を示した。フサライドは触媒の有無に関らず分解速度定数は $k=0.01$ であった。

## 8. 全体の考察

有機リン系農薬、有機リン系農薬オキソン体及びその他の農薬についての分解速度定数を比較すると、有機リ

ン系農薬の分解速度定数は約 0.3 とほぼ類似した値を示した。一方、有機リン系農薬オキソン体はその農薬本体と比べ分解速度定数が低い値であることから、分解はやや遅いことが明らかとなった。構造式に、P=S 基を持つ有機リン系農薬と P=O 基をもつオキソン体を比較すると、触媒は一般にラジカル生成による酸化反応の促進であると考えられているので、P=S 結合をもつ有機リン系農薬は酸化されやすい。次に O と S は 16 族の同族元素であるが、電気陰性度はポーリング定義による値から S (2.5) より O (3.5) のほうが大きい。脱離するイオン O<sup>-</sup>と S<sup>-</sup>が安定であるほど生成系のエネルギーが低下

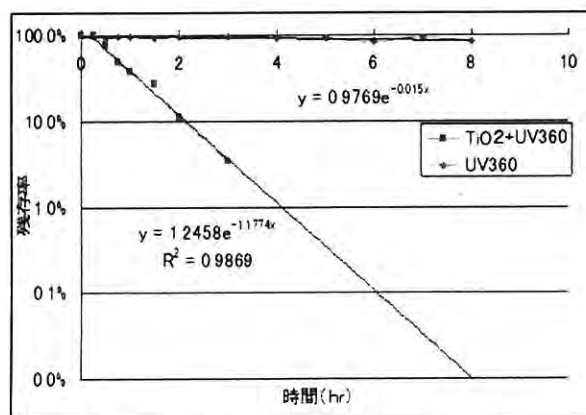


Fig. 7(1) 対数表示によるイソプロチオランの光分解による濃度の経時変化

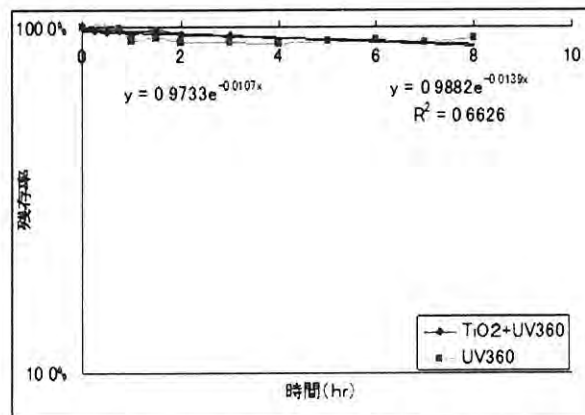


Fig. 7(2) 対数表示によるフサライドの光分解による濃度の経時変化

Table 3 その他の農薬の光分解による分解速度定数と半減期

	触媒あり	光のみ	差	半減期(hr)	
				触媒あり	光のみ
イソプロチオラン	1.18	0.015	1.16	0.59	46
フサライド	0.01	0.011	0	50	65

するので、脱離反応の進行が有利になる。脱離基 O—、S—の安定性はその電気陰性度とは逆に S—>O—の順であるので RS>RO の順に反応性は低下する。このことからオキソン体のほうが安定であると考えられる。

イソプロチオランはベンゼン環を持たない構造である。イソプロチオランはジエステル構造、フサライドはベンゼン環上に  $\alpha$  炭素があるエステル基を持つ。従って、イソプロチオランは隣接しているエステルの  $\alpha$  炭素が重複していることで付加反応、置換反応がより起きやすかったのではないかと考えられる。また、フサライドの  $\alpha$  炭素はベンゼン環の共鳴化により安定しているため分解が直ちに進まなかったと考えられる。

### 結語

有機リン系農薬の光触媒を用いた分解性の研究より、有機リン系農薬及びそのオキソン体を光触媒を用いて分解させることが可能であることが明らかになった。しかし、本研究での分解は、一次分解をみているので、安全

性の評価の視点より今後の課題としては、無機化を考えた完全分解性の検討が必要である。

### 文献

- 1) 伏脇裕一、浦野紘平：農薬による環境汚染の現状と課題、用水と廃水、34(12)、3-14(1992)
- 2) 伏脇裕一：殺虫剤フェニトロチオンによる環境汚染とその動態、水道協会雑誌、66(9)、27-34(1997)
- 3) 橋本和仁、藤嶋 昭：図解 光触媒のすべて、オーム社(2012)
- 4) 森 康明、伏脇裕一、節田節子、後藤純雄、小野寺祐夫、松下秀鶴：酸化チタン光触媒空気清浄機による室内空気中の揮発性有機化合物の除去効果、室内環境学会誌、3(1)、13-21(2000)
- 5) 小野寺祐夫、前田真、斉藤晃英：チオノ(P=S)型有機リン農薬から誘導されるオキソ(P=O)型有機リン化合物の変異原性及びマススペクトルの特徴、環境化学、5(3)、617-624(1995)





## Dual mode diffusion and sorption of sodium chloride in surimis under cooking conditions

H.Hashiba\*, H.Gocho\*\*, and J.Komiyama\*\*\*

\*Tokyo Seiei college \*\*Jissenn Women's University \*\*\*Emeritus of Tokyo Institute of technology

### Highlights

- Summarizing reported Fick's diffusion coefficients in fish meats.
- Obtaining  $D_{\text{NaCl}}$  in surimis of Pacific cod, red sea bream and big-eye tuna at 98 °C.
- Explaining maximum having  $D_{\text{NaCl}}$  in surimis by dual mode diffusion theory.
- Finding Linear relations in the parameters vs.  $C_{\text{charged amino acids}}$  in surimis plots.

### Abstract

Diffusion and sorption behaviors of NaCl in surimis prepared from Pacific cod (*Gadus morhua*), red sea bream (*Pagrus major*) and big-eye tuna (*Thunnus obesus*) were studied. The variations of Fick's diffusion coefficients,  $D$ , of NaCl with respective maxima and of almost linear sorption isotherms were consistently interpreted with the dual mode diffusion and sorption theory. Good linear correlations were found between the concentrations of Langmuir mode sorption site,  $S_a$ , of NaCl ( $R^2 = 0.993$ ) and also thermodynamic diffusion coefficient of the Langmuir species,  $D_T(L)$ , of NaCl ( $R^2 = 0.950$ ), with charged amino acid contents in the surimis. The facts that  $S_a$  and  $D_T(L)$  are related to the concentration of charged site suggest that the sites gather in a certain region, the water content of which becomes high with the site concentration.

### 要旨

タラ (*Gadus morhua*) ・タイ (*Pagrus major*) ・メバチマグロ (*Thunnus obesus*) から調製したすり身中の NaCl の拡散および収着の挙動について研究した。NaCl のフィックの拡散係数 ( $D$ ) は極大を持ち、収着等温線はほとんど直線を示し、他の食材と同様、二元収着拡散理論で解釈することができた。荷電アミノ酸含量は、ラングミュア型収着座席濃度 ( $S_a$ ) とのあいだに良い直線関係が得られた ( $R^2 = 0.993$ )。また、ラングミュア型種の拡散係数 ( $D_T(L)$ ) とのあいだにも良い直線関係が得られた ( $R^2 = 0.950$ )。  $S_a$  および  $D_T(L)$  が荷電座席濃度と関連があるということから、吸着座席はある特定の領域に集まり、吸着座席濃度とともにその含水量が高くなることが示唆された。

## Effects of Nutrient Composition of Dinner on Sleep Architecture and Energy Metabolism during Sleep

Katsuhiko YAJIMA\* Hitomi OGATA\*\* Kumpei TOKUYAMA\*\*

\*Department of Administrative Nutrition, Faculty of Health and Nutrition, Tokyo Seiei College

\*\* Division of Sports Medicine, Graduate School of Comprehensive Human Science, University of Tsukuba

### Summary

Energy metabolism and substrate oxidation during sleep correlate with sleep stage, suggesting that energy metabolism affects sleep architecture or vice versa. Aim of the present study was to examine whether changes in energy metabolism during sleep, induced by high carbohydrate or high fat diet for dinner, affects sleep architecture. Ten healthy males participated in this study, who slept 3 nonconsecutive nights in a whole-room calorimeter. The first night was scheduled as an adaptation to experimental environment. The other 2 nights were experimental calorimetry in a balanced cross-over design with intrasubject comparisons. In each session, subjects consumed high carbohydrate (HCD: PFC = 10:10:80) or high fat (HFD: PFC = 10:78:12) meal at 2000h and slept with a polysomnographic recording in a metabolic chamber for indirect calorimetry (0000h to 0800h).

Slow wave sleep was decreased during the first sleep cycle and not changed during the second and third sleep cycle in HCD condition compared with those of HFD. Energy expenditure was not affected by dietary condition but substrate oxidation reflected differences in dietary composition of the dinner during the first and second sleep cycle. Present study suggested the possibility that substrate availability during sleep affects substrate oxidation during sleep, and affects sleep architecture during the first sleep cycle. Three xylanases induced by xylan from *Streptomyces* sp. no. 3137 were purified to homogeneity. The enzymatic, physicochemical, and immunological properties of the enzymes were compared with those of three xylanases induced by non-metabolizable methyl  $\beta$ -xyloside. It was found that each xylanase produced under different culture conditions showed very similar properties.

睡眠時のエネルギー代謝と酸化基質は睡眠ステージと関連があり、その関連は反対にエネルギー代謝が睡眠に影響を与えているという仮説にも繋がる。本研究では、夕食の栄養素組成の違いがその後の睡眠時に利用される酸化基質に引き起こす変化を介して、睡眠構造に影響を与えるか否かを調べることを目的とした。被験者は、睡眠に問題のない健康的な10人の若年成人男性を対象とした。本試験では被験者は20:00に夕食【高炭水化物食 (HCD: PFC=10:10:80) または高脂肪食 (HFD: PFC=10:78:12)】を摂取し、00:00に消灯し08:00まで睡眠ポリグラフィ (R&Kにて睡眠段階を判定) とヒューマン・カロリメータを用いて睡眠時脳波とエネルギー代謝の測定を行った。

HCDとHFDとの比較において、深睡眠はHCDでは睡眠の第一周期で有意に減少し、第二周期と第三周期では差は見られなかった。一方、エネルギー消費量は影響を受けなかったが酸化基質には差が認められ、HFDと比較しHCDでは睡眠の第一周期と第二周期における炭水化物酸化量は有意に増加し、脂質酸化量は有意に減少した。本研究では夕食の栄養素組成が睡眠時に利用される酸化基質に影響を与え、特に第一周期の睡眠構造に影響を及ぼす可能性を示した。

## 再録 報告書

平成 23 年度～25 年度 科学研究費助成事業 研究成果報告書 (2014)

### おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究

橋場浩子\*、牛腸ヒロミ\*\*

\*東京聖栄大学健康栄養学部 \*\*実践女子大学生生活科学部

A study of the diffusion of seasoning components in the foodstuffs to make cooked food good -tasting

Hiroko Hashiba\* and Hiromi Gocho\*\*

\*Tokyo Seiei college \*\*Jissenn Women's University

#### 要旨

「おいしい煮物を作るための呈味成分の食材中への拡散に関する研究」の基礎として、食材中の NaCl の拡散を研究した。二元拡散収着理論で解析して得られた、加熱処理した 3 種のじゃがいも中の NaCl の拡散パラメーターは、ペクチン含量と共に直線的に減少し、NaCl の吸着座席はペクチンを含む領域にある事が示唆された。また、加熱処理した 3 種の魚すり身中の NaCl の同パラメーターは、荷電アミノ酸含量と共に直線的に増大し、NaCl の吸着座席は同アミノ酸を含む領域にある事が示唆された。これらの荷電座席濃度に対する依存から、荷電座席が特定の領域に集まり、濃度と共にその含水率が減少または増加すると理解される。これらの結果は、食材一般の中での NaCl の拡散理解の基礎となる。さらに、豚肉中の NaCl の拡散と味の関係を官能検査で調べた。

#### Abstract

As the basis of “A study of the diffusion of seasoning components in the foodstuffs to make cooked food good -tasting”, we studied the diffusion of NaCl in the foodstuffs. Diffusion parameters of NaCl in three kinds of pre-cooked potatoes analyzed by dual mode diffusion and sorption theory showed a negative linear dependence on pectin content, suggesting the Langmuir type sorption site of NaCl in the potatoes is in the region comprising pectin. The parameters in the three kinds of pre-cooked surimis showed a positive linear dependence on the charged amino acid content. These facts suggest that the sites gather in certain regions, the water contents of which become low or high, respectively for potato and surimi, with the site concentrations. For carbohydrate and protein foodstuffs, present interpretation may give a basis for the generalization of salt diffusion mechanism. The relation between the diffusion of salt in pork meats and the taste was investigated by sensory evaluation.



## 学会口頭発表

日本食品科学工学会 第60回記念大会 (平成25年8月30日)

### ラッカセイ種皮プロアントシアニジンの抗酸化活性

海老澤隆史<sup>1</sup>、小澤恵実<sup>2</sup>、田村倫子<sup>3</sup>、村清司<sup>3</sup>、荒井綜一<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東聖大・食品, <sup>2</sup> アドバンテック (株), <sup>3</sup> 東農大・栄養, <sup>4</sup> 東農大・総研

#### 要旨

【目的】非可食部として大量廃棄されるラッカセイ(*Arachis hypogaea* L.)種皮は、ポリフェノールを多量に含み、そのメタノール抽出物は抗酸化活性を有することが報告されている。今回、ラッカセイ種皮熱水抽出物(PSE)から単離した二量体および三量体のプロアントシアニジンならびに単量体の(+)-カテキンについて抗酸化活性を測定し、プロアントシアニジンの重合度による抗酸化性の違いを検討した。

【方法】PSEを分画分子量10,000のウルトラフィルターで限外濾過し、低分子画分と高分子画分に分画した。さらに、低分子画分に含まれるプロアントシアニジンをゲル濾過、HPLCおよびMPLCにより分離し、二量体のプロシアニジンA1 (PA1) および三量体のエピカテキン・エピカテキン・カテキン(EEC)を単離した。抗酸化活性は、DPPH法、ORAC法、β-カロテン退色法およびTBARS法で測定した。

【結果】DPPHラジカル消去活性およびORAC値は、試料1gあたりで比較するとPA1、EECおよび(+)-カテキン間に差は見られなかった。試料1molあたりではEEC>PA1>(+)-カテキンの順であり、重合度の高い方が強い抗酸化活性を示し、ラジカル消去能はOH基の数に依存することが示唆された。一方、β-カロテン退色法では、試料1gあたりで比較すると(+)-カテキン>PA1>EECの順であり、試料1molあたりでは3者に差は見られなかった。

## 学会口頭発表

日本食生活学会 第48回大会 (平成26年5月24日)

### 味噌の性状と抗酸化活性について

○片山佳子 松澤遼

東京聖栄大学健康栄養学部食品学科

#### 要旨

【目的】味噌は、大豆に麴と食塩を加え、発酵・熟成させたものである。そのため、大豆の持つ機能性だけでなく、発酵過程において多くの生体調節機能が期待できる食品である。これまでも大豆や味噌に関する研究報告はあるが、多種類の味噌についての知見は少ない。そこで本研究では、33種類の味噌について成分分析を行い、また抗酸化活性について検証することを目的とした。【方法】タンパク質の定量はケルダール法にて行った。遊離アミノ酸は、高速アミノ酸分析(L-8800, HITACHI)、色差は色彩色差計(CR-13, KONICA MINOLTA)で測定した。また、抗酸化活性測定はDPPHラジカル消去能をTrolox相当量として算出した。【結果および考察】塩分量は寒冷地で高い傾向を示し、pHは豆味噌が低く、米味噌は幅広い値を示した。タンパク質量は、岡崎八丁みそが最も高く、京都西京みそが最も低い値を示した。総遊離アミノ酸量はタンパク質量が高かった岡崎八丁みそが最も高く、旨味成分であるグルタミン酸量は秋田みそ伝授が最も高い値を示した。抗酸化活性は味噌の種類によって差異があり、豆味噌や色の濃い味噌ほど活性が強く、褐色物質であるメラノイジンが大きく関与していると示唆された。また、原料の大豆には大豆ペプチドやアミノ酸、ビタミンEなど抗酸化性を持つ成分が豊富に含まれているため、これらが相俟って抗酸化活性が高くなる可能性があると考えられた。

## 学会口頭発表

高分子と水に関する討論会第 51 回大会 一般講演 2013 年 12 月 9 日 (東京工業大学)

### 食材中の NaCl の拡散—総括的な討論

橋場浩子<sup>\*</sup>、牛腸ヒロミ<sup>\*\*</sup>、小見山二郎<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>東京聖栄大学健康栄養学部 <sup>\*\*</sup>実践女子大学生活科学部 <sup>\*\*\*</sup>東工大名誉教授

#### 要旨

私たちは、調理条件をカバーする、98℃、0.5M 以下のうすい塩濃度で、NaCl の一次元拡散を測定し、大根、卵の白身、豚肉、三種のじゃがいも、三種の魚が、炭水化物であるか、タンパク質であるかを問わず、 $D$  が、0.1M 付近に極大を持つ歪んだベル型の塩濃度依存を示すことを報告してきた。NaCl の  $D$  は運動性だけを表す二つの熱力学的拡散係数、 $D_T(p)$  と  $D_T(L)$  と  $p$  種と  $L$  種の早い平衡が関与する因子で与えられる。この拡散係数の濃度依存と極めてわずかに上に凸の収着の挙動から、食材は、モデル的に液体水層と水で膨潤した基質層から成り、基質中で NaCl の拡散が律速されると考えた。L 型収着の起こる領域は、炭水化物ではペクチン、タンパク質では荷電アミノ酸部分である。

## 学会口頭発表

日本食品科学工学会第 61 回大会 一般講演 2014 年 8 月 29 日 (中村学園大学)

### ジャガイモ中の NaCl の二元拡散とペクチン

橋場浩子<sup>\*</sup>、牛腸ヒロミ<sup>\*\*</sup>、小見山二郎<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>東京聖栄大学健康栄養学部 <sup>\*\*</sup>実践女子大学生活科学部 <sup>\*\*\*</sup>東工大名誉教授

#### 要旨

【目的】タンパク質食材としての魚については、荷電アミノ酸が NaCl のラングミュア型吸着座席 ( $S_a$ ) であることが示唆された<sup>1)</sup>。一方、炭水化物食材としてのジャガイモ (シンシア種) の場合、NaCl の二元拡散の解析よりラングミュア型種の熱力学的拡散係数  $D_T(L)$  は 50℃から 70℃の間で約 3 倍に増大した<sup>2)</sup>。本研究では、この変化がジャガイモ中のどの成分の温度変化と対応するかを検討した。

【方法】まず、3 種のジャガイモ (シンシア・はるか・グラウンドペチカ) のペクチン含量を測定し、 $S_a$  との関連を調べた。次に予備加熱したシンシア中の糊化デンプンを糖化後、エタノールにてペクチンを沈殿させた。さらに少糖類を除去後、ペクチンを抽出し濃縮した。このペクチン抽出濃縮液約 50mg を中圧パン (Viton 社製) に精秤し、micro DSC-H200 (METTLER TOLEDO 社製) により昇温速度 2℃/分で測定し、吸熱開始温度 ( $T_b$ )、吸熱終了温度 ( $T_c$ )、吸熱量 ( $\Delta H$ ) を求め、 $D_T(L)$  の変化と比較した。

【結果】3 種のジャガイモ中のペクチン含量と  $S_a$  との間には正の相関がみられた。さらに、シンシアより抽出濃縮したペクチンの  $T_b$  が 49.5℃、 $T_c$  は 70.5℃で、シンシア中の NaCl の  $D_T(L)$  の挙動とほぼ一致した。これらの結果より、ジャガイモ中の NaCl の二元拡散の吸着座席はペクチンを含む領域であることが示唆された。

1) Hashiba et al., J. Food Engi., 137, 101-109 (2014).

2) Hashiba et al., J. Food Research, 2(1), 66-79 (2013).

## 学会口頭発表

### わが国における糖尿病診療と教育活動の実態（第5報）—2012年度全国アンケート調査より—

鈴木和枝<sup>1)</sup> 藤田弘美<sup>1)</sup> 橋場直彦<sup>1)</sup> 本吉光隆<sup>2)</sup> 池田義雄<sup>3)</sup>

東京聖栄大学<sup>1)</sup> 上総記念病院<sup>2)</sup> タニタ体重科学研究所<sup>3)</sup>

（第57回日本糖尿病学会年次学術集会：2013年5月23日、社会医学 医療経済学 2 口頭発表）

#### 要旨

【目的】わが国における糖尿病診療の実態を把握するべく、1972年、1982年、1992年及び2002年の過去4回アンケート調査を実施し、その成績を本学会誌に報告してきた。以来再び10年を経た時点で、前回と同様のアンケート調査を行った。本報告では、2012年の調査成績を過去4回の成績と比較して、その推移を観察した。【方法】アンケート調査は郵送法によった。対象は前回の調査と同様に本学会総会抄録集より、全国190の大学病院内科教室、1191の一般病院、649の診療所・開業医家を抽出し、これを糖尿病に関心が高い医療機関の代表とした。回収率は43.7%であった。

【成績】経口ブドウ糖負荷試験は、1982年以降75g法が主流で、2012年には全施設の99%で実施されていた。その判定基準は、日本糖尿病学会によるものが各年度ともに大半を占めた。血糖自己測定（SMBG）の導入率は今回も99%と高率で、診療報酬の改更により、SMBG実施の平均患者数は1982年の6.9名から2012年では255.3名（のべ患者数：2型糖尿病657名、1型糖尿病621名）と著増した。同様に、診療報酬が増額した持続皮下インスリン注入療法（CSII）は全施設の37.5%で導入されていた。なお、持続血糖測定の導入率は全施設で21.8%、尿糖自己測定の導入率は17.5%、糖尿病透析予防管理料の算定率は68.5%であった。過去40年間、糖尿病専門外来と糖尿病教室の実施率は、各年度ともに全施設の過半数を上回った。教育入院施設の割合は、1972年の9%から今回は61%と著明な増加であった。施設別では今回も、大学病院及び一般病院よりは診療所・開業医家の方が、糖尿病専門外来と糖尿病教室の実施率は低く、教育入院施設の割合も同様であった。本学会専門医、研修指導医、認定教育施設並びに糖尿病療養指導士の普及率は、全施設で10年ごとに増加したが、施設別の普及率はやはり診療所・開業医家が低率であった。日本糖尿病協会所属の友の会を有する施設数は、1972年83施設、今回468施設と過去40年間に著しい増加であった。施設別の加入率では、診療所・開業医家が74%と最も高く、日本糖尿病協会療養指導医の登録率も62%と高かった。診療所・開業医家では、糖尿病診療や教育活動の充実を図るための対策として、前回は医療連携の導入による模索が示唆されたが、その導入率は今回35.1%と低く、現状においては日本糖尿病協会活動による効果を期待する動向と捉えられた。【結論】1972年～2012年の間に5回実施したアンケート調査成績では、糖尿病の診療面での進展がみられたが、診療所・開業医家における問題点を解消する手段として、日本糖尿病協会活動の今後更なる進展が望まれる。

## 学会口頭発表

日本食生活学会 第49回大会

### 塩麴調製時における遊離アミノ酸の変化

大内和美、哥 亜紀、山本直子

東京聖栄大学健康栄養学部

#### 要旨

塩麴とは米麴に食塩を加え、発酵させて製造する。麴の生産する酵素により分解された糖やアミノ酸により深い味わいを呈する発酵調味料である。今回は熟成温度の異なる塩麴を調製し、塩麴中の糖質分解酵素（ $\alpha$ -アミラーゼ、グルコシダーゼ）とタンパク分解酵素（酸性カルボキシペプチダーゼ、プロテアーゼ）の活性を測定した。また遊離アミノ酸の測定も行なった。米麴は無作為に選んだ3地域の米麴を使用した。米麴に10%の食塩（市販品に準ずる）を加え、しつとりとなじむまでよく混ぜ、水を加え懸濁させて調製した。調製後は5、20、25、37℃でそれぞれ7日間熟成させた。熟成期間中毎日一部を採取し、酵素活性の測定を行なった。調製0日目と熟成終了の7日目に遊離アミノ酸量の測定を行なった。すべての熟成温度で酵素活性の強さは同程度であった。しかし、熟成温度が高い塩麴は熟成期間が長くなるにつれて活性が低下していった。遊離アミノ酸量は熟成温度が高いほど、生成量が増加した。高温で熟成した場合、従来よりも短時間で塩麴を調製することが可能であった。また、低温でも酵素活性に変化は見られず、熟成期間を考慮すれば冷蔵温度での熟成も可能であると考えられる。



## 学会ポスター発表

日本調理科学会 平成 26 年度大会 (平成 26 年 8 月 29 日)

### 米粉を用いた麺の開発

○片山佳子 橋本優香

東京聖栄大学健康栄養学部食品学科

#### 要旨

【目的】米の年間消費量は、昭和 37 年の 118.3 kg をピークに、約半分にまで減少している。新たな需要として、米粉を活用したパンや菓子などの食品開発が行われるようになった。しかし、米麺はベトナム料理のフォーで代表されるように一般的にはインディカ米が使用されており、ジャポニカ米は加工時のべたつきや、茹でた後の食感に問題があり、品質の優れた米麺は開発されていない。そこで本研究では、副原料としてカスピ海ヨーグルトを加えることにより、付着性を改良した米麺の開発を行うことを目的とした。【方法】麺の製造は白糠を主原料として、①は副原料のタピオカ澱粉、小麦たんぱくグリアジン製剤をこれに②はカスピ海ヨーグルトを適宜配合した。③はタピオカ澱粉、グリアジン製剤、とうもろこし澱粉を、これに④はカスピ海ヨーグルトを適宜配合した。麺の製造は、蒸し麺式製造法で行った。物性測定では、テクスチャーアナライザーを使用し貫通試験を行った。官能評価は、7 点評点法にて評価し、分散分析法による検定を行った。【結果】物性測定による解析の結果から、②の値がコシの強さと、噛んだときに感じる硬さが他に比べて高い数値となった。官能検査の結果では、④の配合ではカスピ海ヨーグルトを添加しても①、③との変化がみられなかったが、②の配合ではカスピ海ヨーグルトを使用することによって、他の麺よりもコシの強い麺へと改良された。以上の結果から、②の配合にカスピ海ヨーグルトを添加することによって、コシの強い米粉 80% 使用した米麺の製造が可能であることを明らかにした。

## 学会ポスター発表

日本調理科学会 平成 26 年度大会 (平成 26 年 8 月 30 日、県立広島大学)

### 塩麴に漬けた鶏肉の官能評価

哥亜紀, ○山本直子, 大内和美

東京聖栄大学健康栄養学部

【目的】 塩麴とは、米麴に食塩と水を加え醗酵熟成させたもので、この塩麴に漬けた肉や魚はうまみが増し、軟らかくなると言われている。昨年、発表者は本学会において塩麴の熟成時における酵素活性の挙動について報告した。今回は塩麴に漬けた鶏ささみ肉のかたさやおいしさについて官能評価を行った。また、クリープメーターによるかたさの評価も行った。

【実験方法】 塩麴は、前回と同様に調製した。鶏のささ身肉の重量に対し 10% の塩麴を塗布し、冷蔵庫で 1, 3, 24 時間漬け込み、オーブンで焼いたものを官能評価に用いた。対照として塩麴と同じ塩分濃度の食塩水に同時間漬けたものを用意した。パネラーは本学学生とし、官能評価と簡単なアンケート調査を行った。さらに、クリープメーターにより、かたさ応力を測定した。

【結果】 官能評価においては、かたさに有意差は見られなかった。しかし、クリープメーターで同様に処理した試料を測定したところ、未処理の肉に対して塩麴に漬けた肉は軟らかくなる傾向がみられた。嗜好的官能評価では、浸漬時間 1, 3, 24 時間の味、香り、かたさの総合評価において、有意差は認められなかった。アンケート調査では、ほとんどの学生が塩麴を知っていた。しかし、実際に塩麴を利用した料理を食べたことがある人は 63% であった。

## 学会ポスター発表

日本調理科学会平成 26 年度大会

### ダリア塊根の安全性と調理特性 荒木裕子 高梨裕子 丸井正樹 東京聖栄大学健康栄養学部

#### 要旨

【目的】ダリア (*Dahlia Cav.*) はキク科ダリア属のメキシコ原産の植物である。ダリアにはイヌリンが含有され、ダリア塊根を有効活用する取り組みがなされている。本研究では、福島県塙町産ダリア塊根を用いて、食材としての安全性を確認し、またダリア塊根の新規利用の検討も試みた。

【方法】ダリア塊根は 65℃で乾燥し粉碎したものを試料とした。(以下ダリア粉) ダリア粉の一般成分を日本食品成分表に準拠する方法で分析した。安全性の確認は、硫酸アトロピン、スコポラミン臭化水素酸塩を標準物質として用い、ダリア粉の溶媒抽出液を TLC 法、HPLC 法で分析した。ダリア粉を利用した新規加工食品の製造を試みた。

【結果】ダリア粉の一般成分分析値は[可食部 100g 中、水分 7.9g、たんぱく質 5.9g、脂質 0.6 g、灰分 3.0g、炭水化物 82.6 g]であった。安全性の確認では TLC ではアトロピンが Rf 値 0.3、スコポラミンが Rf 値 0.8 に確認されたが、試料では検出されなかった。HPLC では標準物質アトロピンでは約 12 分にピークが検出されたがダリア粉約 12 分にピークが検出されなかった。新規加工食品ではダリア粉の持つ色調や香りなどが付加された食品が調製できた。

## 東京聖栄大学 紀要 第7号

---

平成27年 2月25日 印刷  
平成27年 3月 1日 発行

編集兼発行 東京聖栄大学  
紀要編集委員会

発行所 東京聖栄大学  
東京都葛飾区西新小岩1-4-6  
TEL 代表 (03)3692-0211

印刷所 (株)研恒社

---

ISSN 1883-2911

**MEMOIRS OF  
TOKYO SEIEI COLLEGE**

**No.7, March, 2015**



**TOKYO SEIEI COLLEGE**